

---

UNIVERSIDADE DO PORTO  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E GESTÃO INDUSTRIAL

Carlos Alberto Catorze Pereira

**QUEIMA DE BIOMASSA DE ORIGEM NACIONAL EM LEITO  
FLUIDIZADO BORBULHANTE**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para  
obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica

ORIENTADOR

Carlos Manuel Coutinho Tavares de Pinho  
Professor Associado da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Porto, Julho de 2012

---

Este trabalho teve o apoio da Fundação para a Ciência e a Tecnologia traduzido numa Bolsa de Investigação no âmbito do QREN - POPH - Tipologia 4.1 - Formação Avançada (comparticipado pelo Fundo Social Europeu e por fundos nacionais do MEC).



---

*Aqui está, Pai.*

*Aqui está o teu sonho  
que não tiveste tempo de viver.*

---



## **AGRADECIMENTOS**

---

Agradeço em primeiro lugar ao Professor Carlos Pinho a grande disponibilidade demonstrada e todo o apoio, compreensão e orientação científica prestadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Quero agradecer à Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu, em particular ao Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial, todos os recursos disponibilizados e as facilidades concedidas, que foram indispensáveis à realização deste trabalho.

Agradeço ao Professor João Luís Paiva todo o apoio, disponibilidade e incentivo que sempre demonstrou e que muito ajudaram a que atingisse os objetivos.

Agradeço aos meus colegas e amigos, em particular ao Doutor Alexandre Aibéo, Eng. Hugo Moreira e Eng. Paulo Vaz, pela disponibilidade para ajudar e dar sugestões e pela motivação constante.

À minha esposa, pela compreensão, incentivo e suporte que representou durante todo este tempo, quero deixar aqui um imenso agradecimento e um beijinho muito especial. E aos meus filhos André e Rita, pelo tempo que tiveram obrigatoriamente que me dispensar.

Por fim, aos meus Pais exprimo uma profunda gratidão pela educação e instrução que me proporcionaram.

---

---

## RESUMO

---

O presente trabalho visou o estudo da queima de biomassa de origem nacional em leito fluidizado borbulhante. Foram selecionadas quatro espécies vegetais abundantes na região centro do país: azinho, eucalipto, pinho e sobreiro. Essas madeiras foram sujeitas a um processo de pirólise e prepararam-se amostras dos carvões vegetais obtidos com diâmetros médios entre 1,29 e 3,68 mm. Foi montada uma instalação experimental de leito fluidizado borbulhante onde os carvões vegetais foram queimados. Utilizaram-se cargas de carvão de 4 g, temperaturas do leito entre 750 e 900 °C e velocidades do gás de fluidização de  $2U_{mf}$ .

A resistência global da combustão foi determinada com base na teoria de fluidização em duas fases, a partir da integração da curva do carbono recuperado. Compararam-se dois métodos para estimar os parâmetros controladores da reação a partir da resistência global da reação. Os tempos de queima parciais das cargas foram determinados com base no mesmo modelo e comparados com os medidos experimentalmente. Apresentou-se um método de determinação dos dados cinéticos e difusivos a partir dos tempos de queima parciais e os resultados foram comparados com os obtidos a partir da resistência global da reação. A temperatura das partículas em combustão foi determinada a partir de um balanço de energia à sua superfície. As representações gráficas da lei de Arrhenius permitiram encontrar correlações para determinar a constante da taxa de reação química para cada espécie de carvão vegetal, assim como correlações gerais aplicáveis aos quatro carvões vegetais testados.

Estudou-se ainda a influência da fragmentação primária e da forma das partículas na determinação dos parâmetros anteriores. Para caracterizar a fragmentação foram realizados ensaios com paragem da queima e para caracterizar a forma foi determinada a esfericidade das partículas. O carvão de azinho foi alvo de uma análise particular, dadas as características peculiares que apresentou durante a queima. Efetuaram-se análises termogravimétricas ao carvão e as cinzas foram submetidas a análises por Microscopia Eletrónica de Varrimento, para detetar compostos inorgânicos cuja ação pudesse explicar o aparente comportamento anómalo deste carvão vegetal durante a combustão.

---

## ABSTRACT

---

The present work aimed the study of burning biomass from national origin in a bubbling fluidized bed. Four wood species, abundant in the central region of Portugal, have been selected: holm oak, eucalyptus, pine and cork oak. These woods were subjected to a pyrolysis process and, from the obtained wood chars, samples have been prepared with mean diameters between 1.29 and 3.68 mm. A laboratory scale fluidized bed combustor has been built for the burning of these wood chars. Batches of 4 g have been burnt at bed temperatures between 750 and 900 °C, with a fluidizing gas velocity of  $2U_{mf}$ .

The global combustion resistance was determined through a mathematical model based on the two-phase theory of fluidization and by means of the time integration of the carbon dioxide concentration in the exhaust gases. Two methods to estimate the reaction controlling parameters are compared. The partial burning times of char batches were determined based on the mathematical model and compared with those experimentally measured. A method to evaluate the diffusive and kinetic data from the partial burning times of the char batches is presented and the results are compared with those obtained from the overall reaction resistance. An energy balance at the burning particle surface is used to determine its temperature. Arrhenius' law plots allowed the determination of the chemical reaction rate constants for each type of charcoal, as well as a general expression to be applied to the four tested wood chars.

The influence of primary fragmentation and particle shape in determining the previous parameters was also studied. Tests with combustion interruption were performed to characterize the fragmentation and the particles sphericity was determined to characterize their shape. The combustion behavior of holm oak char being different from the other chars, required a particular analysis. Thermogravimetric analysis were performed to this charcoal as well as a scrutiny using Scanning Electronic Microscopy to the corresponding ashes, to find out inorganic components that could explain the apparent anomalous behavior of this charcoal during the combustion process.

---

## RESUMÉ

---

Le présent travail vise l'étude de la combustion de biomasse d'origine Portugaise dans un lit fluidisé bouillonnant. Quatre espèces de bois, abondant dans la région centrale du Portugal, ont été choisis: du chêne vert, de l'eucalyptus, du pin et du chêne-liège. Ces différents types de bois ont été soumis à un processus de pyrolyse et, à partir du charbon obtenu, des échantillons ont été préparés avec des diamètres moyens entre 1,29 et 3,68 mm. Un lit fluidisé de sable à une échelle de laboratoire a été assemblé pour tester la combustion des charbons de bois. Des charges de 4 g ont été brûlées à des températures à l'intérieur du lit situées entre 750 et 900 °C, avec une vitesse de gaz de fluidisation de l'ordre de  $2U_{mf}$ .

La résistance globale de la combustion a été déterminée selon la théorie des deux phases de la fluidisation et par l'intégration de la courbe du carbone récupéré. Deux méthodes pour estimer les paramètres de contrôle de la réaction basés sur la résistance globale de la réaction sont comparés. Les temps de combustion partielle des charges ont été déterminés à partir du même modèle et comparés avec ceux mesurés expérimentalement. Une méthode pour évaluer les données de la diffusion et de la cinétique de la combustion, basée sur les temps partiels de combustion, est présentée ses résultats sont comparés avec ceux obtenus à partir de la résistance globale de réaction. Un bilan énergétique à la surface des particules est utilisé pour déterminer la température des particules de combustion et la représentation graphique de la loi d'Arrhenius a permis de trouver l'équation pour déterminer la constante du taux de réaction chimique pour chaque type de charbon végétal, ainsi que d'une expression générale pour les quatre charbons de bois testés.

L'influence, sur la détermination des paramètres référés, de la fragmentation primaire et de la forme des particules fut aussi étudiée. Pour caractériser la fragmentation, des essais avec des arrêts de la combustion furent réalisés; pour caractériser la forme, la sphéricité des particules fut déterminée. Le charbon de chêne fut l'objet d'une analyse spécifique, face aux caractéristiques très particulières qu'il présenta pendant les essais de combustion. Des analyses thermogravimétriques furent effectués sur le charbon et les cendres soumises à des analyses par microscopie électronique à balayage, le but étant d'évaluer l'influence des composés inorganiques présents dans ce même charbon.

---



## ÍNDICE

---

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
RESUMÉ	xi
ÍNDICE	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
ÍNDICE DE TABELAS	xxvii
LISTA DE SÍMBOLOS	xxxi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Os Combustíveis Fósseis	2
1.2 A Redução das Emissões de GEE	3
1.3 O Potencial da Biomassa	4
1.4 O Aproveitamento da Biomassa para Produção de Energia	6
1.5 A Combustão em Leito Fluidizado	8
1.6 Apresentação e Objetivos do Trabalho	18
2 QUEIMA DE CARVÃO EM LEITO FLUIDIZADO	23
2.1 Modelos de Queima de Partículas de Carvão	25
2.2 Modelos de Queima de Partículas Esféricas com Redução de Tamanho	26
2.2.1 Modelo I	29
2.2.2 Modelo II	33
2.2.3 Modelo III	34

2.3	Modelo de Fluidização em Duas Fases	36
2.3.1	Determinação Experimental da Resistência Global de Reação	37
2.4	Tempo de Queima	41
3	INSTALAÇÃO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
3.1	O Leito Fluidizado	44
3.2	Sistema de Aquecimento	45
3.3	Sistema de Medição e Controlo da Temperatura	46
3.4	Gás de Fluidização	47
3.5	Captação e Análise dos Gases da Combustão	48
3.6	Sistemas de Aquisição de Dados	49
3.7	Caracterização do Leito de Inertes	50
3.7.1	Massa Volúmica das Partículas	50
3.7.2	Esfericidade das Partículas	51
3.7.3	Classificação das Partículas	51
3.8	Determinação da Velocidade Mínima de Fluidização	53
3.8.1	Determinação Experimental da Velocidade Mínima de Fluidização	53
3.8.2	Comparação entre a $U_{mf}$ determinada experimentalmente e a calculada	57
3.9	Procedimento Experimental	59
4	PREPARAÇÃO DOS CARVÕES VEGETAIS	63
4.1	Instalação e Procedimentos Experimentais	64
4.2	Preparação das Amostras de Carvão	67
4.3	Análises aos Carvões	69
5	RESULTADOS DA QUEIMA DE CARGAS DE CARVÃO	71
5.1	Fração Volúmica de CO <sub>2</sub> nos Gases de Resultantes da Queima	72

5.2	Taxa de Recuperação de Carbono	74
5.3	Resistência Global da Reação	75
5.4	Determinação dos Dados Cinéticos e Difusivos – Método 1	83
5.5	Determinação dos Dados Cinéticos e Difusivos – Método 2	89
6	TEMPOS DE QUEIMA	99
6.1	Comparação entre Tempos de Queima Medidos e Calculados	99
6.2	Determinação dos Dados Cinéticos e Difusivos a Partir dos Tempos de Queima	103
7	TEMPERATURA DAS PARTÍCULAS	109
7.1	Balanço Térmico a uma Partícula de Carvão	112
7.2	Determinação da Temperatura das Partículas	115
7.3	Determinação da Temperatura das Partículas com a Queima a CO <sub>2</sub> Próximo da Partícula	124
8	EFEITOS DA FRAGMENTAÇÃO E NÃO ESFERICIDADE DAS PARTÍCULAS	131
8.1	Estudo do Efeito da Fragmentação Primária	131
8.1.1	Modelo de Fragmentação	133
8.1.2	Ensaio de Fragmentação	135
8.1.3	Resultados dos Ensaio de Fragmentação	136
8.1.4	Correção dos Dados Difusivos e Cinéticos Tendo em Conta a Fragmentação	140
8.2	Estudo do Efeito da Forma das Partículas	144
8.2.1	Caracterização da Forma das Partículas	146
8.2.2	Medição das Partículas e Determinação da Esfericidade	148
8.2.3	Correção dos Dados Difusivos e Cinéticos Tendo em Conta a Forma das Partículas	150

8.3	Efeito Combinado da Fragmentação Primária e da Forma das Partículas	155
9	ESTUDO PARTICULAR DO CARVÃO DE AZINHO	157
9.1	Ensaio Complementares de Queima de Azinho e Respetivos Resultados	157
9.2	Estudo das Cinzas do Carvão de Azinho	160
9.3	Estudo da Perda de Massa Durante a Combustão	163
10	ANÁLISE E COMPARAÇÃO DE RESULTADOS	167
10.1	Parâmetros Cinéticos	167
10.1.1	Determinação de Outros Parâmetros Cinéticos	169
10.1.2	Determinação de Correlações Gerais	176
10.2	Determinação e Comparação dos Números de Sherwood	180
11	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	187
ANEXOS		
A.	RESULTADOS DAS ANÁLISES AOS CARVÕES	193
B.	CALIBRAÇÕES	195
B.1.	Calibração do Medidor de Placa Orifício	195
B.2.	Calibração dos Rotâmetros	198
B.3.	Calibração do Analisador de Gases	204
C.	ANÁLISE DE INCERTEZAS	207
C.1.	Incerteza Associada ao Método do Deslocamento Positivo	209
C.2.	Incerteza Associada à Calibração do Analisador	212
C.3.	Incerteza Associada à Medição da Concentração Molar de CO <sub>2</sub>	214
C.4.	Incerteza Associada à Medição do Caudal de Ar	215

C.5. Incerteza Associada à Medição da Temperatura do Leito	217
D. DETERMINAÇÃO DA ORDEM GLOBAL DE REAÇÃO	219
D.1. Método para a Determinação da Ordem de Reação	219
D.2. Procedimento e Resultados Obtidos	221
E. ANÁLISES ÀS CINZAS DE AZINHO	223
E.1. Espectros Referentes às Cinzas Obtidas a 750 °C	224
E.2. Espectros Referentes às Cinzas Obtidas a 900 °C	230
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	237

---

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura 1.1 – Evolução da produção bruta de eletricidade por combustível na UE. A figura da direita representa em pormenor a evolução referente apenas às fontes de energia renováveis. Fonte: EEA, 2010a; Eurostat, 2011a.	4
Figura 1.2 – Evolução da quota da madeira e da biomassa no consumo de combustível pela indústria, pelas famílias e pelo setor dos serviços. Fonte: Eurostat, 2011a.	5
Figura 2.1 – Regimes de fluidização (adaptado de Kuni e Levenspiel, 1991): (a) leito fixo; (b) fluidização incipiente; (c) fluidização borbulhante; (d) fluidização turbulenta; (e) transporte pneumático.	24
Figura 2.2 – Representação esquemática da combustão de uma partícula de carvão segundo o modelo de Avedesian e Davidson (1973). Esquema adaptado de Avedesian e Davidson (1973) e Basu (1999).	26
Figura 2.3 – Perfis de concentração em torno de uma partícula de carbono (Branco, 2004): (a) modelo de Avedesian e Davidson (1973); (b) modelo I de Ross e Davidson (1982); (c) modelo de Pinho (1994).	31
Figura 2.4 – Perfis de concentração em torno de uma partícula de carbono (Branco, 2004) segundo o modelo de Ross e Davidson (1982).	33
Figura 3.1 – Representação esquemática da instalação experimental. R – resistência elétrica; B – tijolos refratários; C – manta de	

	isolamento; VA – válvula de agulha; PO – placa orifício; TP – transdutor diferencial de pressão; RP – válvula redutora de pressão; BV – bomba de vácuo; PID – controlador PID; TIR – tiristor; T1 e T2 – termopares tipo K.	44
Figura 3.2 –	Pormenores da tubeira convergente e do distribuidor (unidades em milímetros).	45
Figura 3.3 –	Imagens dos tijolos refratários com a resistência elétrica e da manta de isolamento.	45
Figura 3.4 –	Imagens do controlador PID, do Tiristor e dos termopares	46
Figura 3.5 –	Imagens da placa orifício, dos manómetros em U, do transdutor de pressão e da válvula de agulha para regulação do caudal de ar de fluidização.	47
Figura 3.6 –	Imagens do sistema de arrefecimento, filtragem e análise dos gases de combustão.	48
Figura 3.7 –	Fotos dos sistemas de aquisição e do programa utilizado.	49
Figura 3.8 –	Os diâmetros adimensionalizados $d_p^*$ das partículas do leito comparados com a fronteira entre os grupos A e B.	53
Figura 3.9 –	Representação esquemática da instalação experimental para obter as curvas de perda de carga no leito. R – resistência elétrica; B – tijolos refratários; C – manta de isolamento; VA – válvula de agulha; PO – placa orifício; TP – transdutor diferencial de pressão; RP – válvula redutora de pressão; PID – controlador PID; TIR – tiristor; T1 e T2 – termopares tipo K.	54
Figura 3.10 –	Perda de carga no leito, à temperatura de 750 °C, em função da velocidade superficial.	55
Figura 3.11 –	Perda de carga no leito, às temperaturas de 800, 850 e 875 °C, em função da velocidade superficial.	56
Figura 3.12 –	Perda de carga no leito, à temperatura de 900 °C, em função da velocidade superficial.	57



Figura 3.13 – Procedimento de ensaio: pesagem da carga; lançamento da carga; ensaio em curso; as partículas de carvão que ficam mais brilhantes quando se aproximam da superfície do leito fluidizado borbulhante.	61
Figura 4.1 – Imagens das madeiras antes e depois de trituradas. Da esquerda para a direita: azinho, eucalipto, pinho e sobreiro.	63
Figura 4.2 – Esquema da instalação para carbonizar a madeira triturada. (A – resistência elétrica; B – blocos refratários; C – isolamento térmico)	65
Figura 4.3 – Imagens da instalação utilizada para carbonizar a madeira triturada. (A – copo cilíndrico; B – durante a carbonização de uma amostra; C – recipiente para arrefecimento)	66
Figura 4.4 – Evolução da temperatura de amostras de azinho e de pinho durante o processo de carbonização.	66
Figura 4.5 – Imagens dos carvões obtidos após o processo de pirólise.	67
Figura 4.6 – Imagens dos peneiros, do agitador de peneiros e do carvão já peneirado. As imagens referem-se ao carvão de azinho e todas as unidades encontram-se em milímetros (mm).	68
Figura 4.7 – Conjunto total das amostras obtidas após a peneiração.	69
Figura 5.1 – Evolução da fração volúmica de CO <sub>2</sub> registada durante alguns dos ensaios de azinho a 750 °C, eucalipto a 850 °C e pinho a 900 °C.	73
Figura 5.2 – Efeito da temperatura sobre a evolução da fração volúmica de CO <sub>2</sub> . Ensaio realizado com carvão de sobreiro, diâmetros médios das partículas: 1,55 e 3,08 mm.	73
Figura 5.3 – Evolução da resistência global à reação do carvão de azinho, para as temperaturas de 750, 850 e 900 °C.	77

Figura 5.4 – Evolução da resistência global à reação do carvão de eucalipto, para as temperaturas de 750, 850 e 900 °C.	78
Figura 5.5 – Evolução da resistência global à reação do carvão de pinho, para as temperaturas de 750, 850 e 900 °C.	79
Figura 5.6 – Evolução da resistência global à reação do carvão de sobreiro, para as temperaturas de 750, 850 e 900 °C.	80
Figura 5.7 – Valores médios de $1/K$ e $d$ do carvão de azinho, para frações queimadas de 25, 50 e 75 %, às temperaturas de 750, 850 e 900 °C. Retas de ajuste dos pontos com $f=50$ %.	84
Figura 5.8 – Valores médios de $1/K$ e $d$ do carvão de eucalipto, para frações queimadas de 25, 50 e 75 %, às temperaturas de 750, 850 e 900 °C. Retas de ajuste dos pontos com $f=50$ %.	85
Figura 5.9 – Valores médios de $1/K$ e $d$ do carvão de pinho, para frações queimadas de 25, 50 e 75 %, às temperaturas de 750, 850 e 900 °C. Retas de ajuste dos pontos com $f=50$ %.	86
Figura 5.10 – Valores médios de $1/K$ e $d$ do carvão de sobreiro, para frações queimadas de 25, 50 e 75 %, às temperaturas de 750, 850 e 900 °C. Retas de ajuste dos pontos com $f=50$ %.	87
Figura 5.11 – Dados instantâneos de $1/K$ e $d$ do carvão de azinho, com fração queimada entre 20 e 70%, às temperaturas de 750, 850 e 900 °C.	91
Figura 5.12 – Dados instantâneos de $1/K$ e $d$ do carvão de eucalipto, com fração queimada entre 20 e 70%, às temperaturas de 750, 850 e 900 °C.	92
Figura 5.13 – Dados instantâneos de $1/K$ e $d$ do carvão de pinho, com fração queimada entre 20 e 70%, às temperaturas de 750, 850 e 900 °C.	93
Figura 5.14 – Dados instantâneos de $1/K$ e $d$ do carvão de sobreiro, com fração queimada entre 20 e 70%, às temperaturas de 750, 850 e 900 °C.	94

Figura 5.15 – Comparação entre os $Sh$ e $k_c$ obtidos por cada um dos métodos utilizados: M1 - por recurso aos pontos de ensaio com $f=50$ %; M2 – por recurso aos pontos de ensaio com $20 < f < 70$ %.	96
Figura 6.1 – Comparação entre os tempos de queima medidos e os calculados, a partir do $Sh$ e $k_c$ referentes a $20 < f < 70$ %, para o azinho e o eucalipto.	100
Figura 6.2 – Comparação entre os tempos de queima medidos e os calculados, a partir do $Sh$ e $k_c$ referentes a $20 < f < 70$ %, para o pinho e o sobreiro.	101
Figura 6.3 – Representações gráficas de $J$ em função de $d_i$ para o azinho e eucalipto.	104
Figura 6.4 – Representações gráficas de $J$ em função de $d_i$ para o pinho e sobreiro.	105
Figura 7.1 – Transferências de energia à superfície de uma partícula de carbono.	112
Figura 7.2 – Evolução da diferença de temperaturas $\Delta T_{pL}$ ao longo do tempo, para os carvões de azinho e eucalipto.	117
Figura 7.3 – Evolução da diferença de temperaturas $\Delta T_{pL}$ ao longo do tempo, para os carvões de pinho e sobreiro.	118
Figura 7.4 – Diferença de temperaturas $\Delta T_{pL}$ em função da fração queimada, para os carvões de azinho e eucalipto.	119
Figura 7.5 – Diferença de temperaturas $\Delta T_{pL}$ em função da fração queimada, para os carvões de pinho e sobreiro.	120
Figura 7.6 – Valores médios de $\Delta T_{pL}$ , às frações queimadas de 25, 50 e 75%, em função do tamanho inicial das partículas, para uma temperatura nominal do leito de 850°C.	122

Figura 7.7 –	Diferença de temperaturas $\Delta T_{pL}$ em função da fração queimada, para os carvões de pinho e sobreiro: a) considerando que $\chi$ tem valor nulo; b) considerando que $\chi$ toma os valores da Tabela 7.2.	127
Figura 8.1 –	Resultados dos ensaios de fragmentação primária para cada um dos carvões. Número de partículas de cada fração de tamanho comparado com o número de partículas inicial.	137
Figura 8.2 –	Correção das retas de ajuste de $1/K$ versus $d$ , referentes aos carvões de azinho e eucalipto com uma temperatura do leito de 850 °C, para incluir os efeitos da fragmentação primária.	141
Figura 8.3 –	Correção das retas de ajuste de $1/K$ versus $d$ , referentes aos carvões de pinho e sobreiro com uma temperatura do leito de 850 °C, para incluir os efeitos da fragmentação primária.	142
Figura 8.4 –	Comparação entre os dados difusivos e cinéticos, $Sh$ e $k_c$ : a) obtidos no Capítulo 5 pelo método que utiliza a gama de pontos de ensaio entre os 20 e os 70 % de fração queimada; b) corrigidos tendo em conta a fragmentação das partículas.	143
Figura 8.5 –	Imagem binária de um conjunto de partículas de azinho.	149
Figura 8.6 –	Correção das retas de ajuste de $1/K$ versus $d$ , referentes aos carvões de azinho e eucalipto, para incluir os efeitos da forma das partículas.	152
Figura 8.7 –	Correção das retas de ajuste de $1/K$ versus $d$ , referentes aos carvões de pinho e sobreiro, para incluir os efeitos da forma das partículas.	153
Figura 8.8 –	Comparação entre os dados difusivos e cinéticos, $Sh$ e $k_c$ : a) obtidos no Capítulo 5 pelo método que utiliza a gama de pontos de ensaio entre os 20 e os 70 % de fração queimada; b) corrigidos tendo em conta a forma das partículas.	154

Figura 9.1 – Dados instantâneos de $1/K$ e $d$ do carvão de azinho, com fração queimada entre 20 e 70%, às temperaturas de 750, 800, 850, 875 e 900 °C.	159
Figura 9.2 – Curva da TGA. Variação da massa das amostras ao longo do tempo.	164
Figura 9.3 – Curva da DTG. Derivada da curva anterior.	164
Figura 10.1 – Representações gráficas dos valores de $k_c$ corrigidos e não corrigidos, referentes aos carvões de azinho e eucalipto, em função das temperaturas das partículas obtidas para $\chi=0$ e para $\chi>0$ .	172
Figura 10.2 – Representações gráficas dos valores de $k_c$ corrigidos e não corrigidos, referentes aos carvões de pinho e sobreiro, em função das temperaturas das partículas obtidas para $\chi=0$ e para $\chi>0$ .	173
Figura 10.3 – Representação de Arrhenius para todos os carvões feita a partir dos dados de $k_c$ não corrigidos.	176
Figura 10.4 – Representação de Arrhenius para todos os carvões feita a partir dos dados de $k_c$ corrigidos em relação à fragmentação e forma das partículas.	177
Figura 10.5 – Comparação entre os valores de $k_c$ determinados experimentalmente e os calculados pelas correlações 10.4 e 10.5.	178
Figura 10.6 – Comparação entre os valores de $k_c$ determinados experimentalmente e os calculados pelas correlações 10.6 e 10.7.	179
Figura 10.7 – Comparação entre os números de Sherwood determinados experimentalmente e os calculados pelas correlações 10.11 e 10.12.	183

Figura B.1 – Esquema da instalação utilizada para calibrar a placa orifício segundo o método do gás traçador. PO – placa orifício; RT – rotâmetros; RP – redutoras de pressão; TP – transdutor de pressão; VA – válvulas de agulha; V – válvulas de corte.	196
Figura B.2 – Curva de calibração da placa orifício, com ar à pressão relativa de 1 bar.	198
Figura B.3 – Esquema da instalação utilizada para calibrar os rotâmetros segundo o método do deslocamento positivo. RT – rotâmetros; RP – redutoras de pressão; VA – válvulas de agulha; V – válvulas de corte.	201
Figura B.4 – Curva de calibração do rotâmetro 2B150R, com CO <sub>2</sub> à pressão relativa de 1 bar.	203
Figura B.5 – Curva de calibração do rotâmetro 2D150R, com N <sub>2</sub> à pressão relativa de 1 bar.	203
Figura B.6 – Esquema da instalação utilizada para a calibração do analisador de gases.	204

## ÍNDICE DE TABELAS

---

Tabela 1.1 – Produção da biomassa florestal. Fonte: Fórum das Energias Renováveis.	6
Tabela 1.2 – Existências de biomassa florestal primária nas regiões Norte e Centro de Portugal. Fonte: Projecto Biorreg-Floresta, 2006.	7
Tabela 2.1 – Os três modelos de queima considerados.	29
Tabela 2.2 – Constantes para a equação da resistência global da reação (Equação 2.33).	35
Tabela 3.1 – Características da areia usada no leito.	51
Tabela 3.2 – Velocidades mínimas de fluidização ( $U_{mf}$ ) para as diferentes temperaturas do leito.	57
Tabela 3.3 – Resultados do cálculo da velocidade mínima de fluidização e comparação com os resultados experimentais.	59
Tabela 4.1 – Peneiros utilizados (norma ASTM) e diâmetros médios das partículas de carvão.	67
Tabela 4.2 – Resumo dos resultados das análises aos carvões.	69
Tabela 5.1 – Temperaturas do leito e granulometrias dos carvões ensaiadas.	71
Tabela 5.2 – Taxas de recuperação de carbono (em %) obtidas em cada ensaio.	74

Tabela 5.3 – Dados difusivos e cinéticos, $Sh$ e $k_c$ , obtidos a partir das linhas de tendência de $1/K$ vs $d$ correspondentes aos pontos com 50 % de fração queimada.	88
Tabela 5.4 – Dados difusivos e cinéticos, $Sh$ e $k_c$ , obtidos a partir das linhas de tendência de $1/K$ vs $d$ correspondentes às frações queimadas entre 20 e 70%.	95
Tabela 6.1 – Declives das retas de ajuste obtidas com os tempos de queima calculados a partir do $Sh$ e $k_c$ referentes a $20 < f < 70$ % e a $f = 50$ %.	102
Tabela 6.2 – Valores de $Sh$ e $k_c$ determinados a partir dos tempos de queima.	107
Tabela 7.1 – Valores máximos de $\Delta T_{pL}$ obtidos para cada temperatura do leito e para cada diâmetro inicial das partículas.	123
Tabela 7.2 – Frações do carbono que queima a $CO_2$ próximo da partícula. Valores estimados a partir de Hayhurst e Parmar (1998).	126
Tabela 7.3 – Valores máximos de $\Delta T_{pL}$ obtidos para cada temperatura do leito e para cada diâmetro inicial das partículas, considerando os valores de $\chi$ dados pela Tabela 7.2.	128
Tabela 8.1 – Peneiros e diâmetros médios das frações de tamanho obtidas após fragmentação.	136
Tabela 8.2 – Razões de fragmentação obtidas para cada carvão com paragem da queima a 30 s.	138
Tabela 8.3 – Razões de fragmentação determinadas com paragem da queima em $t = 0$ s comparadas com as obtidas em $t = 30$ s.	139
Tabela 8.4 – Dados difusivos e cinéticos corrigidos para incluir os efeitos da fragmentação primária.	143



Tabela 8.5 – Resultados das medições (mm) e da determinação da esfericidade ( $\phi$ ) de dez das partículas ilustradas na Figura 8.5.	149
Tabela 8.6 – Esfericidades médias obtidas para os dois tamanhos de partículas de cada carvão.	150
Tabela 8.7 – Dados difusivos e cinéticos corrigidos para incluir os efeitos da forma das partículas.	154
Tabela 8.8 – Dados difusivos e cinéticos corrigidos para incluir os efeitos combinados da fragmentação e forma das partículas.	156
Tabela 9.1 – Temperaturas do leito e granulometrias dos carvões ensaiadas.	158
Tabela 9.2 – Dados difusivos e cinéticos do carvão de azinho obtidos a partir das linhas de tendência de $1/K$ vs $d$ correspondentes às frações queimadas entre 20 e 70 %.	159
Tabela 9.3 – Composição, em percentagem de massa, das amostras de cinza obtidas pela queima de carvão de azinho em mufla. Resultados da análise por SEM – EDS.	162
Tabela 10.1 – Valores experimentais da constante da taxa de reação $k_c$ para os diferentes carvões: a) não corrigidos; b) corrigidos para incluir o efeito da fragmentação; c) corrigidos para incluir o efeito da forma das partículas; d) corrigidos para incluir os efeitos da forma e da fragmentação das partículas.	168
Tabela 10.2 – Temperaturas médias das partículas de carvão durante a queima em leito fluidizado. a) considerando $\chi=0$ ; b) considerando $\chi>0$ .	171
Tabela 10.3 – Energias de ativação e fatores pré-exponenciais obtidos para os diferentes carvões.	174

Tabela 10.4 – Comparação entre os números de Sherwood determinados experimentalmente e os calculados pelas correlações 10.11 e 10.12.	183
Tabela A.1 – Resultados das análises ao carvão de azinho.	193
Tabela A.2 – Resultados das análises ao carvão de eucalipto.	194
Tabela A.3 – Resultados das análises ao carvão de pinho.	194
Tabela A.4 – Resultados das análises ao carvão de sobreiro.	194
Tabela C.1 – Incertezas Sistemáticas associadas à medição de cada variável.	210
Tabela C.2 – Determinação da incerteza total associada à medição do caudal de CO <sub>2</sub> .	211
Tabela C.3 – Determinação da incerteza total associada à medição do caudal de N <sub>2</sub> .	212
Tabela C.4 – Determinação da incerteza total associada à calibração do analisador.	214
Tabela C.5 – Determinação da incerteza total na medição da concentração molar de CO <sub>2</sub> .	215
Tabela C.6 – Determinação da incerteza total associada à medição do caudal de ar.	217
Tabela C.7 – Determinação da incerteza total associada à medição da temperatura do leito.	218
Tabela D.1 – Resultados da determinação da ordem global de reação para cada condição de ensaio.	222

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius, m/s
$A_o$	Razão entre a área do distribuidor e o número de furos, m <sup>2</sup>
$A_p$	Área superficial de uma partícula, m <sup>2</sup>
$A_s$	Área superficial de uma esfera, m <sup>2</sup>
$A_t$	Área da secção transversal do leito, m <sup>2</sup>
$c$	Coeficiente relacionado com a forma aproximada da partícula, equação 8.15
$C_i$	Concentração molar de uma determinada espécie química, kmol/m <sup>3</sup>
$C^+$	Concentração adimensionalizada de uma determinada espécie química
$c_b$	Concentração molar de oxigénio nas bolhas, kmol/m <sup>3</sup>
$C_{CO}$	Concentração molar de CO, kmol/m <sup>3</sup>
$C_{CO_2}$	Concentração molar de CO <sub>2</sub> , kmol/m <sup>3</sup>
$c_H$	Concentração molar de O <sub>2</sub> à saída do leito, kmol/m <sup>3</sup>
$c_o$	Concentração molar de O <sub>2</sub> à entrada do leito, kmol/m <sup>3</sup>
$C_{O_2}$	Concentração molar de O <sub>2</sub> , kmol/m <sup>3</sup>
$c_p$	Concentração molar de O <sub>2</sub> na fase densa do leito, kmol/m <sup>3</sup>
$c_{pg}$	Calor específico a pressão constante do gás em volta da partícula, kJ/(kg.K)
$c_s$	Concentração de O <sub>2</sub> à superfície da partícula, kmol/m <sup>3</sup>
$c_{sx}$	Concentração de CO <sub>2</sub> à superfície da partícula, kmol/m <sup>3</sup>
$c_{sx}^+$	Concentração adimensionalizada de CO <sub>2</sub> à superfície da partícula
$D$	Diâmetro do leito, m
$d$	Diâmetro das partículas de carvão num determinado instante, m
$D'_m$	Difusividade efetiva do oxigénio no ar, m <sup>2</sup> /s
$D_a$	Diâmetro de um círculo com a mesma área projetada que a partícula, m
$d_{corr}$	Diâmetro das partículas de carvão corrigido em relação ao efeito da fragmentação, m

$d_{eb}$	Diâmetro equivalente das bolhas, m
$D_G$	Difusividade de um gás no ar, m <sup>2</sup> /s
$d_i$	Diâmetro inicial das partículas de carvão, m
$d_{ij}$	Diâmetro inicial das partículas pertencentes à fração $j$ da carga de carvão, m
$D_m$	Difusividade molecular do oxigénio no ar, m <sup>2</sup> /s
$d_p$	Diâmetro médio das partículas de areia, m
$d_p^*$	Diâmetro adimensionalizado da partícula de areia
$D_s$	Diâmetro da esfera com a mesma área superficial da partícula, m
$D_v$	Diâmetro da esfera com o mesmo volume da partícula, m
$E$	Coefficiente de difusão efetivo do O <sub>2</sub> na fase densa, m <sup>2</sup> /s
$E_a$	Energia de ativação, kJ/mol
$f$	Fração queimada
$f_a$	Coefficiente de área de uma partícula genérica
$f_c$	Fração mássica de carbono presente no carvão
$g$	Aceleração da gravidade, m/s <sup>2</sup>
$h$	Altura no leito medida a partir do distribuidor, m
$H'$	Comprimento do eixo ortogonal menor de uma partícula, m
$h_c$	Entalpia específica do carbono, kJ/kg
$h_{CO}$	Entalpia específica do monóxido de carbono, kJ/kg
$h_{O_2}$	Entalpia específica oxigénio, kJ/kg
$H_{mf}$	Altura do leito no regime de fluidização incipiente, m
$J$	Parâmetro resultante da expressão 6.1, s/m
$k$	Constante da taxa de consumo de O <sub>2</sub> na fase densa do leito, s <sup>-1</sup>
$K$	Constante global da reação, m/s
$k'$	Constante adimensionalizada da taxa de consumo de O <sub>2</sub>
$k_1, k_2$	Constantes superficiais de reação, m/s
$k_c$	Constante superficial da taxa de reação em fase heterogénea, m/s
$k_{ci}$	Constante superficial da taxa de reação em fase heterogénea para o ponto $i$ , m/s
$K_{corr}$	Constante global da reação corrigida em relação ao efeito da fragmentação, m/s

$ke$	Coeficiente relacionado com a forma aproximada da partícula, equação 8.15 e 8.16
$K_F$	Constante definida na equação 10.9
$k_G$	Coeficiente de transferência de massa, m/s
$k_{tg}$	Condutibilidade térmica do gás envolvente da partícula, W/(m.K)
$k_v$	Coeficiente de volume de uma partícula genérica
$L'$	Comprimento do eixo ortogonal maior de uma partícula, m
$m$	Massa de uma carga de carvão, kg
$m'$	Proporção relativa de uma partícula, $m' = W'/H'$
$m_c$	Massa de carbono numa carga de carvão, kg
$\dot{m}_C$	Caudal mássico de C, kg/s
$\dot{m}_{CO}$	Caudal mássico de CO, kg/s
$\dot{m}_{O_2}$	Caudal mássico de O <sub>2</sub> , kg/s
$M_C$	Número de moles de carbono por partícula, kmol
$\dot{M}_C$	Número de moles de carbono consumido por unidade de tempo, kmol/s
$m_{cf}$	Massa de carbono correspondente a uma fração $f$ da carga, kg
$\dot{M}_{O_2}$	Caudal molar de O <sub>2</sub> , kmol/s
$n'$	Proporção relativa de uma partícula, $n' = L'/W'$
$\tilde{n}$	Inverso do volume molar padrão de um gás perfeito, kmol/m <sup>3</sup>
$N$	Número total de partículas de carvão presentes no leito
$N_c$	Número de partículas presentes numa carga de carvão
$N_j$	Número de partículas de carvão que constituem a fração $j$ do tamanho inicial
$N_p$	Número de pontos a comparar no cálculo do desvio médio
$P$	Pressão, Pa
$\dot{Q}_{s-i}$	Energia térmica transferida da superfície para o interior da partícula, kW
$\dot{Q}_{s-b}$	Energia térmica conduzida para o leito envolvente da partícula, kW
$\dot{Q}_{rad}$	Energia térmica transferida por radiação da superfície da partícula para o leito envolvente, kW
$r$	Distância radial, m
$r^+$	Distância radial adimensionalizada
$R$	Raio da esfera de reação, m

$\bar{R}$	Constante universal dos gases perfeitos, J/(kmol.K)
$R^+$	Raio da esfera de reação adimensionalizado
$R_o$	Taxa de consumo de carbono, kmol/s
$R_{O_2}$	Taxa de consumo de $O_2$ por unidade de volume da fase densa, kmol/(m <sup>3</sup> s)
$S$	Área superficial de uma partícula genérica, m <sup>2</sup>
$T$	Temperatura, °C, K
$t$	Tempo, s
$t_f$	Tempo de queima de uma fração $f$ da carga, s
$T_L$	Temperatura do leito, °C, K
$T_p$	Temperatura da partícula de carvão, °C, K
$U$	Velocidade superficial do gás, m/s
$u_b$	Velocidade média das bolhas, m/s
$U_{mb}$	Velocidade mínima de borbulhamento, m/s
$U_{mf}$	Velocidade mínima de fluidização, m/s
$V$	Volume de uma partícula genérica, m <sup>3</sup>
$v_r$	Velocidade líquida do gás envolvente que se afasta da partícula, m/s
$\dot{V}_{ar}$	Caudal volúmico de ar, m <sup>3</sup> /s
$W'$	Comprimento do eixo ortogonal intermédio de uma partícula, m
$X$	Número de vezes que uma bolha troca o seu volume com a fase densa durante a sua ascensão no leito

### Letras gregas

$\alpha$	Razão entre a concentração de $CO_2$ longe da partícula e $c_o$
$\beta$	Razão entre o caudal de gás que se escoia nas bolhas e o caudal total
$\Delta h'$	Entalpia de combustão, kJ/kg
$\Delta h_1$	Entalpia da reação de queima do carbono a $CO_2$ , kJ/kg
$\Delta h_2$	Entalpia da reação de queima do carbono a $CO$ , kJ/kg
$\Delta T_{pL}$	Diferença de temperatura entre a partícula e o leito, °C, K
$\varepsilon_{mf}$	Porosidade do leito nas condições de fluidização incipiente

$\varepsilon_p$	Emissividade da partícula de carbono
$\phi$	Esfericidade das partículas
$\mu$	Viscosidade dinâmica do ar de fluidização, Pa.s
$\rho$	Massa volúmica do ar de fluidização, kg/m <sup>3</sup>
$\rho_c$	Massa de carbono por unidade de volume da partícula, kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{carvão}$	Massa volúmica da partícula de carvão, kg/m <sup>3</sup>
$\rho_g$	Massa volúmica do gás em volta da partícula, kg/m <sup>3</sup>
$\rho_p$	Massa volúmica das partículas de areia, kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Constante de Stefan-Boltzman
$\sigma_f$	Razão de fragmentação
$\tau$	Tortuosidade
$v_{CO_2}$	Fração molar ou volúmica de CO <sub>2</sub> nos gases queimados
$\chi$	Fração do carbono que queima a CO <sub>2</sub> próximo da partícula

### Grupos adimensionais

$Nu$	Número de Nusselt
$Pe$	Número de Peclet
$Pe'$	Número de Peclet modificado
$Re$	Número de Reynolds
$Re_{mf}$	Número de Reynolds da partícula nas condições mínimas de fluidização
$Sc$	Número de Schmit
$Sh$	Número de Sherwood da partícula
$Sh'$	Número de Sherwood modificado

---



## 1 INTRODUÇÃO

---

Historicamente verifica-se que o desenvolvimento da civilização humana foi sendo impulsionado pela descoberta de novas fontes de energia ou pela evolução da forma como eram aproveitadas. Desde a descoberta do fogo à energia nuclear, o progresso social, económico e tecnológico tem-se apoiado numa utilização crescente de energia e tem promovido o crescimento exponencial das necessidades energéticas.

Embora durante milhares de anos a Humanidade tenha recorrido a fontes renováveis de energia para suprir as suas necessidades e só recentemente tenha passado a depender em larga escala de fontes não renováveis, no cômputo geral a energia utilizada ao longo da história até à atualidade é maioritariamente a que se encontra armazenada em combustíveis como o carvão, o petróleo ou o gás natural, disponíveis na Natureza em grandes quantidades mas não infinitas. Geralmente a energia presente nas ligações químicas das estruturas moleculares dos combustíveis é convertida por processos termoquímicos em energia térmica que, por sua vez, pode ser utilizada diretamente ou convertida numa outra forma de energia como a energia elétrica ou a mecânica, por exemplo. As eficiências limitadas destes processos de conversão fazem com que apenas uma parte da energia contida nos combustíveis seja disponibilizada para utilização.

O último século foi caracterizado por um grande crescimento do recurso aos combustíveis fósseis motivado por um forte crescimento económico, científico e tecnológico. O petróleo, o carvão e mais recentemente o gás natural foram as fontes de energia que suportaram esse desenvolvimento. No entanto a utilização dos combustíveis fósseis levantam dois principais problemas: 1º A dimensão limitada das reservas disponíveis; 2º O impacto ambiental resultante da sua utilização.

## 1.1 Os Combustíveis Fósseis

---

Na verdade, não se pode dizer que os combustíveis fósseis não sejam em sentido lato energias de fonte renovável, mas o tempo de renovação é muito longo quando avaliado à escala de uma vida humana ou mesmo da humanidade. Assim será inevitável que, a manterem-se os ritmos de exploração, num futuro mais ou menos próximo as reservas existentes dos combustíveis fósseis se esgotarão.

A *U.S. Energy Information Administration* (EIA) no seu relatório *International Energy Outlook 2011* (DOE/EIA, 2011) estimava que, ao ritmo de exploração atual, as reservas exploráveis de petróleo durarão mais cerca de 50 anos, as de gás natural 60,2 anos e as de carvão cerca de 126 anos. No entanto, o mesmo relatório refere que, fruto da descoberta de novas fontes e dos avanços tecnológicos da exploração, as reservas destes combustíveis fósseis não têm vindo a diminuir, antes pelo contrário. As reservas mundiais de petróleo (reservas comprovadas), entre 2002 e 2011 apresentaram um aumento de 33 % e o nível das reservas mundiais de gás natural aumentou 50 % nos últimos 20 anos. Relativamente ao carvão, as reservas recuperáveis sofreram uma redução de 13 % desde 2002, ainda assim o relatório estima que existirá carvão disponível suficiente para satisfazer a procura a longo prazo, porque as reservas recuperáveis são apenas uma pequena parte dos recursos totais de carvão.

Sendo assim o problema mais imediato é o impacto ambiental das emissões de poluentes que resultam dos processos de conversão dos combustíveis fósseis. Essa tem sido uma das maiores preocupações dos investigadores, da população em geral e, consequentemente, também dos políticos. Essa preocupação dedica especial atenção às emissões de gases com efeito de estufa (GEE) e seus efeitos, nomeadamente as alterações climáticas que já se fazem sentir. De entre os gases com efeito de estufa o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é o que assume maior importância e sobre ele recaem as maiores atenções.

## 1.2 A Redução das Emissões de GEE

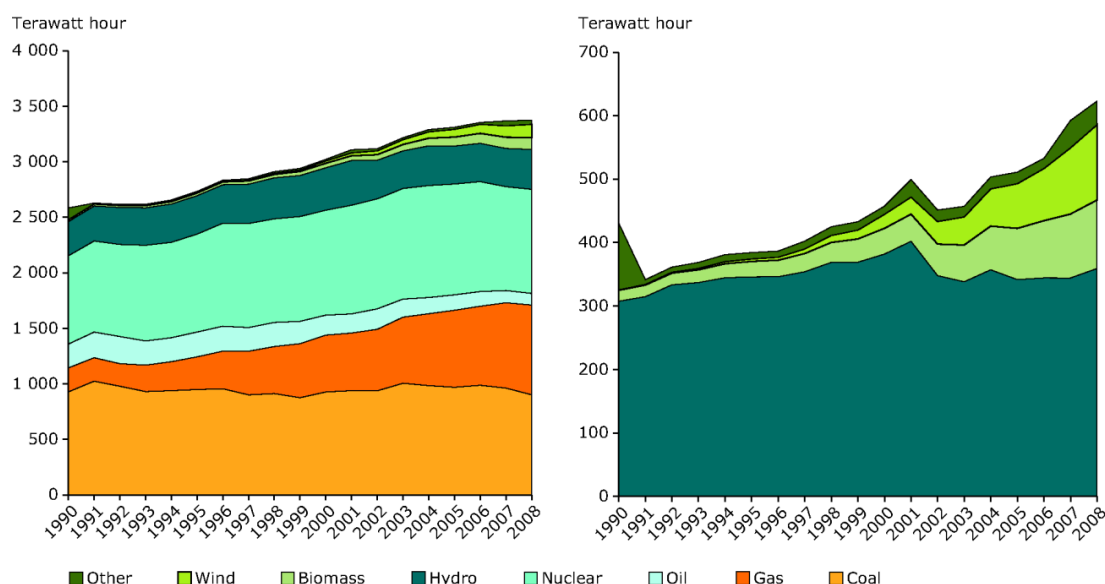
---

Ao nível da União Europeia (UE), no ano 2000 foi lançado o Programa Europeu para as Alterações Climáticas (ECCP I) para identificar e desenvolver medidas no sentido de implementar o Protocolo de Quioto. Em 2005 foi lançada uma segunda fase, o ECCP II, que explorava novas áreas, incluindo a adaptação às alterações climáticas, e procurava identificar novas opções rentáveis de redução das emissões de GEE. No seguimento de um acordo entre o Parlamento Europeu e o Conselho Europeu sobre um pacote climático e energético, de Dezembro de 2008, foi aprovado em Abril de 2009 um conjunto de medidas legislativas que incluíam o fortalecimento e expansão do sistema de comércio de emissões na UE e metas nacionais de emissões e energias renováveis para 2020.

Segundo o relatório No 6/2011 da *European Environment Agency* (EEA), entre 1990 e 2008 a União Europeia (UE-27) reduziu a suas emissões de gases com efeito de estufa (GEE) em 11,3 %. Relativamente a Portugal, este aumentou as emissões de GEE em 31 % enquanto o Reino Unido e a Alemanha reduziram as emissões em mais de 20 %. No mesmo período as emissões de GEE *per capita* em Portugal aumentaram 23 %, sendo uma das maiores subidas em toda a Europa. São naturalmente fáceis de encontrar razões socioeconómicas para esta evolução, nomeadamente o desenvolvimento económico do país durante este período. A suportar esta justificação o mesmo relatório mostra que entre 1990 e 2008 Portugal reduziu a intensidade de emissão de GEE em 10 %. Este parâmetro de comparação, medido como o nível de emissões por unidade de produção económica (PIB) reflete a eficiência energética do país, a sua estrutura económica global e o conteúdo em carbono da energia consumida no país. Note-se porém que a redução da intensidade de emissão de GEE na EU-27 foi de 38 %.

Um dos objetivos do Programa Europeu para as Alterações Climáticas é promover a utilização das energias ditas renováveis. O aumento da utilização dessas energias permitiu à Europa reduzir as emissões de GEE assegurando ao mesmo tempo as suas necessidades energéticas. As energias que são renováveis numa escala de tempo à medida do ser humano são: a solar, a eólica, a hidroelétrica e a biomassa (Arbon, 2002). Na verdade, cada uma destas energias representam apenas diferentes modos de captar e armazenar a energia solar que chega à Terra.

De acordo com a Diretiva 2001/77/EC de 27 de Setembro de 2001 designa-se por biomassa “a fração biodegradável de produtos e resíduos da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da floresta e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos”. O aproveitamento da energia da biomassa de origem florestal é uma prática ancestral e tem sido utilizada como fonte de energia às mais variadas escalas, desde a doméstica até à industrial, para a geração de energia térmica e elétrica. A biomassa é tida como uma energia cuja utilização reduz as emissões de GEE. Efetivamente, a utilização de biomassa como fonte de energia pela via da combustão provoca a libertação de dióxido de carbono na atmosfera, mas como este foi previamente absorvido da atmosfera pelas plantas que deram origem ao combustível, o balanço de emissões de CO<sub>2</sub> é nulo.



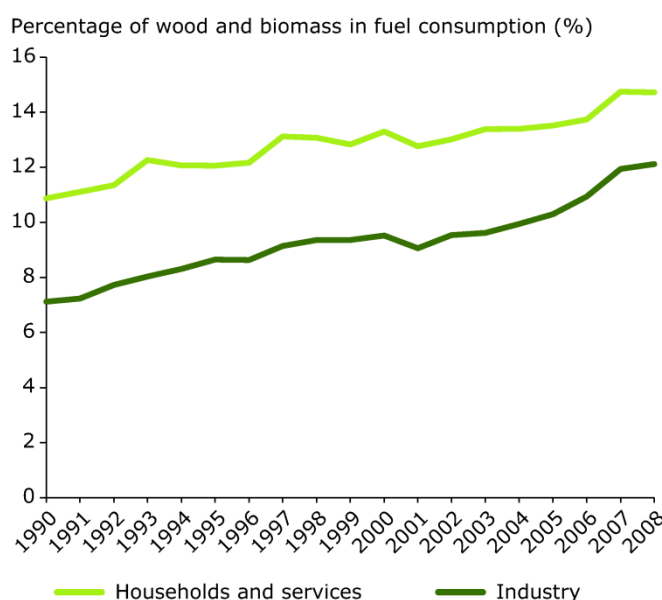
**Figura 1.1 – Evolução da produção bruta de eletricidade por combustível na UE. A figura da direita representa em pormenor a evolução referente apenas às fontes de energia renováveis. Fonte: EEA, 2010a; Eurostat, 2011a.**

### 1.3 O Potencial da Biomassa

A biomassa representa cerca de 15 % da energia consumida no mundo, sendo que em países em vias de desenvolvimento pode representar cerca de 35 % (Demirbas, 2004). Grammelis (2010) afirma que, em 2006, a contribuição total da biomassa para o

consumo de energia primária na União Europeia foi de 86,6 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) tendo a maior parte (66,4 Mtep) sido proveniente de biomassa sólida. O mesmo autor refere estimativas de que em 2050 a biomassa contribuirá com até 400 EJ/ano para o fornecimento global de energia, o que é da mesma ordem de grandeza do consumo global de energia primária em 2001. A preocupação generalizada quanto aos impactos ambientais da utilização de combustíveis fósseis tem feito com que se assista atualmente a um aumento do uso da biomassa.

O potencial de crescimento da utilização da biomassa é elevado pois, segundo um estudo do EUBIONET III (Alakangas et al., 2012), na Europa apenas 48 % do potencial anual de biomassa é usado atualmente. Do potencial não aproveitado a maior fatia, cerca de 50%, corresponde aos resíduos florestais e à biomassa herbácea e frutícola.



**Figura 1.2 – Evolução da quota da madeira e da biomassa no consumo de combustível pela indústria, pelas famílias e pelo setor dos serviços. Fonte: Eurostat, 2011a.**

No caso de Portugal a biomassa assume uma importância estratégica relevante com uma grande margem de crescimento de utilização. Sendo 38 % da área do território nacional coberta por floresta, existe um grande potencial de biomassa proveniente dos desperdícios da atividade florestal, mas também dos resíduos e desperdícios das indústrias transformadoras da madeira e cortiça, que em 1999 declararam ter produzido mais de um milhão de toneladas de resíduos de biomassa (ADENE / INETI, 2001).

A Tabela 1.1 resume os dados disponíveis em 2001 sobre as quantidades de biomassa produzidas (ADENE / INETI, 2001). Para além destes valores, estimava-se que existiria um potencial adicional de cerca de  $4,2 \times 10^6$  t/ano de biomassa florestal, de resíduos da floresta e da indústria transformadora da madeira. Tendo em conta a escassez de informação pensava-se na altura que estes valores pecassem por defeito em relação à realidade.

Na Tabela 1.2 apresentam-se as existências de biomassa florestal segundo o Projeto Biorreg-Floresta, 2006. São apresentadas em toneladas de matéria seca de acordo com a sua origem, quer em termos de espécie vegetal, quer geográfica. É de salientar que a existência não significa que é explorável.

**Tabela 1.1 – Produção da biomassa florestal. Fonte: Fórum das Energias Renováveis.**

Tipo de Resíduo	Quantidade ( $10^6$ t/ano)
Matos (incultos)	4,0
Matos (sob-coberto)	1,0
Produção de Lenhas	0,5
Ramos e Bicadas	1,0
Total	6,5

#### **1.4 O Aproveitamento da Biomassa para Produção de Energia**

---

Uma das vantagens da utilização de biomassa para a produção de energia é que possibilita a conversão energética em contínuo, ao contrário de outras fontes de energia renováveis, como a solar ou a eólica por exemplo, que funcionam de um modo intermitente.

O aproveitamento da biomassa florestal para este fim pode recorrer ao cultivo de espécies vegetais de crescimento rápido destinadas exclusivamente a esse fim ou à recolha dos resíduos produzidos pelos trabalhos de gestão da floresta. Alguns estudos apontam esta última como a opção que acarreta menores impactos ambientais e maiores benefícios, nomeadamente no que diz respeito à redução do risco de incêndios (ADENE / INETI, 2001; ENERSILVA, 2007). Contudo esta última opção limita bastante a quantidade de biomassa disponível para produzir energia. Há grandes limitações ao uso dos resíduos florestais como

fonte energética, nomeadamente o EEA Report 7/2006 recomenda que as folhagens e raízes sejam deixadas na floresta para fornecer ao ecossistema nutrientes, reduzir o risco de erosão do solo, regular o fluxo de água através do ecossistema florestal e melhorar a qualidade da água. Isto representa cerca de 20 % dos resíduos acima do solo.

Efetivamente, o recurso à biomassa para a produção de eletricidade constitui uma alternativa interessante à utilização de combustíveis fósseis, no entanto comporta alguns riscos. O aumento considerável do uso de biomassa da agricultura, silvicultura e resíduos para produção de energia pode colocar uma pressão adicional sobre a biodiversidade agrícola e florestal, sobre os ecossistemas e sobre os recursos solo e água. Para além disso, um aumento desregulado do consumo de biomassa pode dar origem ao desvio de matérias-primas destinadas à indústria das madeiras, com graves consequências socioeconómicas. Nesse sentido é recomendável que a utilização da biomassa para produzir energia siga uma estratégia sustentável do ponto de vista ambiental e mantenha uma posição de equilíbrio entre a oferta e a procura, articulando a exploração integrada da biomassa com toda a atividade florestal sem perder de vista o objetivo de defesa da floresta contra os incêndios.

**Tabela 1.2 – Existências de biomassa florestal primária nas regiões Norte e Centro de Portugal.**  
**Fonte: Projecto Biorreg-Floresta, 2006 (reporta a existências e não a BFP explorável).**

Espécie	BF (t mat. seca)	
	Região Norte	Região Centro
Matos (sob-coberto)	680.760	851.130
<i>Pinus pinaster</i>	1.039.467	1.633.760
<i>Eucalyptus sp.</i>	389.713	620.958
<i>Pinus pinea</i>	290	1.095
<i>Castanea sativa</i>	40.996	7.624
<i>Quercus suber</i>	8.821	11.557
<i>Quercus ilex</i>	8.433	13.133
Outros Quercus	73.713	69.608
<b>Total</b>	<b>2.242.193</b>	<b>3.208.865</b>

Patzek e Pimentel (2005) analisaram de um modo crítico e aprofundado diferentes formas de aproveitamento da biomassa para produção de energia. Avaliaram

termodinamicamente a eficiência e a viabilidade de cada uma tendo identificado como melhor opção a produção local e em pequena escala de eletricidade a partir da combustão de biomassa. De facto, tendo em conta os custos de recolha, tratamento e transporte dos resíduos florestais, a cadeia económica que envolve a utilização da biomassa para produção de energia elétrica só é rentável e eficiente se a distância de transporte for pequena (McKendry, 2002). Nesse sentido é adequada a instalação das centrais de produção de energia elétrica próximo das fontes de biomassa e cuja potência esteja de acordo com os recursos disponíveis num raio relativamente pequeno.

### **1.5 A Combustão em Leito Fluidizado**

---

A combustão em leito fluidizado consiste em queimar um determinado combustível misturando-o com um conjunto de partículas inertes, geralmente areia, que constituem o leito. Este encontra-se num estado fluidizado quando a passagem de um gás de oxidação por entre as partículas sólidas as mantém em suspensão, sendo este gás introduzido pela base do leito através de um distribuidor. Neste estado as partículas podem mover-se livremente, dando ao leito características semelhantes às de um líquido.

A combustão em leito fluidizado sofreu um grande desenvolvimento e começou a ser largamente aplicada a partir de finais da década de 1970. Impulsionada pelas crises petrolíferas e pela necessidade do aproveitamento energético de resíduos a sua utilização generalizou-se, nomeadamente na indústria de celulose e papel nos países escandinavos, para queimar os resíduos dos processos (Niemelä e Westerlund, 2003; Oka, 2004).

Esta é uma tecnologia especialmente adequada ao aproveitamento energético da biomassa devido à sua versatilidade no que diz respeito ao combustível. Uma caldeira de leito fluidizado pode queimar praticamente qualquer tipo de combustível e mesmo misturas de combustíveis, sem serem necessárias alterações significativas. Esta capacidade traduz-se numa vantagem significativa tendo em conta o elevado grau de humidade e a grande heterogeneidade da biomassa (Oberberger, 1998). Para além disso, as baixas temperaturas de operação destas caldeiras (800-900 °C) permitem reduzir as emissões de NO<sub>x</sub> e possibilitam a retenção de SO<sub>2</sub> através do uso de adsorventes (OAR, 2010).



A combustão de biomassa é um processo complexo que consiste num conjunto de reações heterogêneas e homogêneas consecutivas. As etapas essenciais do processo incluem a secagem, volatilização, gaseificação, queima do resíduo sólido carbonoso e as reações em fase gasosa. Palchonok et al. (1997) referem a necessidade de estudar os mecanismos que regem as diferentes etapas da queima de partículas de biomassa em leito fluidizado. Scala e Salatino (2002) afirmam que foi dedicada menos atenção ao estudo dos mecanismos básicos que têm lugar durante a combustão dos combustíveis alternativos sólidos do que ao estudo do desempenho e fiabilidade da combustão em leito fluidizado desses combustíveis.

Apesar da grande quantidade de trabalhos de investigação produzidos pela comunidade científica, os rendimentos da queima de biomassa ainda são inferiores aos obtidos na combustão de combustíveis fósseis, havendo por isso muito trabalho de investigação a realizar no sentido de uma aproximação.

A primeira teoria relativa à combustão em leito fluidizado deve-se a Avedesian e Davidson (1973). Os autores apresentaram um modelo de combustão de partículas de carvão que consideraram ser controlada pela difusão e ignoraram os efeitos cinéticos. Consideraram que o carbono reagia à superfície da partícula dando CO, segundo a reação em fase heterogênea  $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ , e que este se afastava da partícula para queimar a uma distância bem definida desta numa superfície de reação esférica, de raio igual ao diâmetro da partícula.

Campbell e Davidson (1975) aplicaram o modelo de Avedesian e Davidson (1973) à queima em contínuo de carvão e descreveram o processo de transferência do oxigénio até à partícula. Utilizaram temperaturas do leito entre 700 e 900 °C, velocidades do ar de fluidização entre 0,1 e 0,6 m/s e profundidades do leito entre 40 e 140 mm. Apresentam também uma modificação do modelo do tempo de queima de uma carga de partículas apresentado por Avedesian e Davidson (1973), onde consideram que a concentração de CO<sub>2</sub> na fase densa tem um valor finito diferente de zero. Estudaram também a quebra das partículas durante a fase de queima do resíduo carbonoso.

Basu et al. (1975) recorreram a um inibidor da reação de queima do CO para poder estudar o mecanismo da reação à superfície da partícula. Puseram em causa o modelo de Avedesian e Davidson (1973) concluindo que o oxigénio atinge a superfície da partícula e reage com o carbono para produzir CO<sub>2</sub> e CO, queimando este junto à partícula.

Chakraborty e Howard (1978) estudaram as taxas de queima de partículas esféricas de carbono com diâmetros entre 3 e 12 mm concluindo que a reação era controlada cineticamente. Utilizaram um leito fluidizado com 12,5 mm de profundidade e concluíram que a teoria de fluidização em duas fases não era aplicável a leitos pouco profundos. Estes autores utilizaram um termopar inserido nas partículas de carvão para medir a sua temperatura durante a queima e registraram diferenças de temperatura entre a partícula e o leito entre 50 e 215 °C.

Ross (1979) contestou que em partículas daquele tamanho o controle da queima fosse cinético, discordando de que o número de Sherwood possa ser considerado constante em leitos com aquela profundidade e concluiu que o controle da reação era feito por difusão. O autor afirma que como a reação  $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  é responsável por 72 % do calor total gerado na queima de uma mole de carbono, será por isso importante identificar a região onde ocorre. Se ocorresse próximo da partícula levaria ao aumento da sua temperatura e ao consequente aumento da taxa de reação à superfície, se ocorresse afastada da partícula a sua temperatura manter-se-ia próxima da do leito e a taxa de reação seria mais baixa. Conclui ainda que 90 % do CO produzido junto à superfície da partícula é consumido numa região envolvente desta com uma dimensão equivalente a um diâmetro da partícula.

Roscoe et al. (1980) mediram experimentalmente a temperatura de partículas de carvão a queimar num leito fluidizado a cerca de 930 °C. Para tal usaram uma técnica fotográfica e encontraram diferenças de temperatura entre as partículas e o leito de 130 a 160 °C.

Jung e Stanmore (1980) estudaram a queima de lenhite muito húmida num leito fluidizado a cerca de 1000 K. O gás de fluidização podia ser ar ou azoto e a reação era interrompida regularmente para observar a evolução das partículas durante a queima. Afirmam que a massa específica das partículas permanece constante ao longo da queima concluindo que a reação heterogénea de oxidação ocorre junto à superfície da partícula não havendo penetração do oxigénio nos poros da partícula. Ou seja, como todo o oxigénio era consumido à superfície sem penetrar nos poros a partícula, esta diminuía de diâmetro mantendo a sua densidade constante. Os autores definiram o tempo de queima total da partícula  $t$ , que em controlo cinético era proporcional ao seu diâmetro inicial ( $t = k_1 d_i$ ) e estava relacionado com a constante de reação superficial. Para o caso de controlo difusivo adotam a expressão do tempo de queima total de Avedesian e Davidson (1973)  $t = k_2 m_c + k_3 d_i^2$ , onde as constantes estão relacionadas

com a transferência de massa das bolhas para a fase densa e desta para as partículas. A partir dos tempos de queima concluem que a reação é controlada cineticamente e que a quantidade de humidade tem pouca influência nos tempos de queima.

Ross et al. (1981) estudaram a temperatura das partículas de carvão durante a queima de pequenas cargas. Usaram uma temperatura do leito de 900 °C e partículas de carvão com diâmetros entre 1,87 e 3,2mm. Usaram dois métodos fotográficos para medir a temperatura das partículas à superfície do leito. Um recorria a fotografias a preto e branco e o outro a fotografias a cores. Registaram diferenças de temperatura entre as partículas e o leito de 150-200 °C.

Ross e Davidson (1982), na sequência da discussão gerada em torno do modelo de Avedesian e Davidson (1973), consideraram que o controlo da reação é puramente por difusão e propuseram três modelos para a queima de carvão em leito fluidizado. O primeiro corresponde a uma alteração do modelo de Avedesian e Davidson (1973), onde consideram que a taxa de reação não é infinita e, desse modo, a concentração de CO<sub>2</sub> junto à superfície da partícula ( $c_{sx}$ ) é diferente de zero. Os outros dois modelos assumem que a oxidação do carbono se dá à superfície da partícula. O que os distingue é um considerar a possibilidade de o CO produzido queimar junto à partícula e o outro considerar que este se afasta e queima já na fase densa. A partir de ensaios de queima de cargas de carvão concluem que o carbono queima a CO à superfície da partícula, não atingindo temperaturas suficientes para a redução do CO<sub>2</sub> ser significativa. Descartam assim o modelo de Avedesian e Davidson (1973). Concluem ainda que, para partículas maiores que 1 mm, o CO queima junto à partícula sendo a reação controlada pela difusão, mas que para partículas menores o CO se afasta queimando na fase densa passando a reação a ter controlo cinético.

Jung e La Nauze (1983) estudaram a queima de partículas individuais de coque de petróleo, com diâmetros acima de 3 mm, num leito fluidizado de areia a 900 °C com velocidades de 0,536 a 0,683 m/s. Também mediram a temperatura das partículas acoplando-lhes um termopar. Concluíram que a taxa de combustão é dominada pela taxa de difusão do oxigénio para a partícula. Assumindo que o CO era oxidado junto à partícula, verificaram que o número de Sherwood diminuía com a diminuição do tamanho da partícula. Referem que a taxa de combustão de uma partícula de coque de determinado tamanho é determinada pelas condições de operação, pela concentração de oxigénio à superfície da partícula e pela reatividade química do coque e que a avaliação da influência destes fatores deve ser feita separadamente. Utilizam a equação de

Arrhenius para obter a constante cinética e apresentam uma expressão para estimar o número de Sherwood adaptada da equação de Frössling que introduz a porosidade do leito.

La Nauze e Jung (1983) apresentam uma revisão dos modelos e respectivas assunções utilizados até então para descrever a combustão em leito fluidizado. Referem que os modelos apresentados não atingiam plenamente o seu objetivo por incorporarem parâmetros críticos que não podiam ser estimados com rigor. Consideram que ainda tinha sido feito pouco trabalho experimental no sentido de determinar quais as assunções mais apropriadas. Os autores estudaram a queima de partículas esféricas de coque de petróleo com diâmetros entre 8 e 14 mm num leito fluidizado de areia a 900 °C. Utilizaram 3 granulometrias de areia diferentes e mediram a temperatura das partículas de coque através de um método fotográfico e com um termopar acoplado. Aplicaram um balanço de energia às partículas, onde consideram a transferência de calor por convecção e radiação, para determinar o número de Nusselt. Verificaram que este diminui com o aumento do tamanho das partículas. Concluem que a queima das partículas utilizadas pode ser aproximada pelo modelo de queima com redução do tamanho da partícula e densidade constante e que a combustão destas partículas é largamente controlada pela transferência de massa de oxigénio através da fase densa.

Pinho e Guedes de Carvalho (1984) estudaram a queima de cargas de coque num leito fluidizado com ar ou misturas de ar e azoto. Usaram uma velocidade de fluidização de 0,3 m/s e uma temperatura do leito de 900 °C. Determinaram as taxas instantâneas de combustão e os tempos de queima total. Da comparação entre a teoria disponível e os resultados experimentais resultaram diferenças, nomeadamente uma sobreavaliação do número de Sherwood, que justificaram como sendo resultado da fragmentação das partículas.

La Nauze et al. (1984) propuseram uma teoria para a transferência de massa através de um leito de pequenas partículas para uma partícula de maior que incluía dois mecanismos: a transferência de massa de aglomerados de partículas pequenas que se aproximam da partícula maior, arrastando gás fresco para junto da partícula; e a convecção de massa de gás através da fase densa que se encontra nas condições de fluidização incipiente. Afirmam que a transferência de massa para uma partícula individual não é devida apenas à difusão e que a passagem das bolhas aumenta a transferência de massa por mover a partícula para regiões mais ricas em oxigénio. Os autores propuseram e testaram uma equação para determinar o número de Sherwood

baseada na de Jung e La Nauze (1983) que entrava em conta com a porosidade da fase densa, com a velocidade intersticial do gás e com a velocidade de ascensão das bolhas.

Guedes de Carvalho e Coelho (1986) consideraram a dedução dessa equação incorreta e corrigiram-na. Por outro lado, Coelho e Guedes de Carvalho (1988) apresentaram uma teoria para a transferência de massa em torno de esferas mergulhadas em leitos fixos que recorre à difusividade efetiva em vez da difusividade molecular, passando a entrar em conta com a tortuosidade dos canais presentes na fase densa e disponíveis para a difusão.

Chirone et al. (1989) debruçaram o seu trabalho sobre o fenómeno de fragmentação secundária. Realizaram ensaios de queima em leito fluidizado sobre dois carvões com diferentes tamanhos de partículas e diferentes concentrações de oxigénio no gás de fluidização. Estes autores concluíram que a fragmentação secundária só tem influência significativa se ocorrer na fase inicial da combustão e se a fração de partículas afetadas for superior a 75 %.

Guedes de Carvalho et al. (1991) estudaram a queima de partículas de coque e carvão, com 1,3 a 22 mm de diâmetro, em leitos fluidizados de areia à temperatura de 950 °C. Foram utilizadas várias granulometrias de areia e pressões entre 1 e 5 bar. Os resultados experimentais foram comparados com os previstos pela teoria apresentada por Coelho e Guedes de Carvalho (1988) modificada para leitos fluidizados. A comparação mostra uma boa concordância dos resultados. Os autores concluíram que nas condições ensaiadas a combustão era controlada pela difusão. Afirmam que os dados experimentais obtidos suportam claramente o mecanismo de oxidação do carbono a CO junto à partícula, que é seguido pela sua combustão na fase gasosa. Esta parece ocorrer fora da camada limite de concentração do oxigénio.

Mota et al. (1994) realizaram estudos de combustão de cargas de coque em leitos fluidizados a 950 °C constituídos por diferentes granulometrias de areia. Ensaíram vários tamanhos de partículas de coque numa gama entre 2,0 e 6,5 mm e vários tamanhos das cargas. Apresentaram uma teoria para prever a resistência de transferência de massa de O<sub>2</sub> a partir da fase densa para as partículas em combustão e para prever o tempo de queima completa.

Linjewile et al. (1995) mediram a razão dos produtos CO/CO<sub>2</sub> à superfície, ou próxima dela, de esferas de coque de petróleo durante a sua queima em leito fluidizado. Utilizaram o regime de fluidização incipiente para simular a combustão na fase densa e mediram, em simultâneo, a temperatura das esferas através de um termopar que lhes foi

inserido. Verificaram a ocorrência de dois máximos da razão  $\text{CO}/\text{CO}_2$  à medida que a temperatura das esferas amentava de 850 para 1650 K. Apresentaram um modelo simplificado de combustão que previa adequadamente a influência da oxidação homogênea na razão dos produtos  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , mas que não explicava os dois máximos observados experimentalmente.

Mota e Campos (1995) propõem uma teoria para descrever a combustão de coque com elevado teor de cinzas em leitos fluidizados de areia. Consideram a partícula como um núcleo, que ainda não reagiu, cercado por uma estrutura de cinzas aglutinadas. Determinaram os parâmetros que caracterizam a transferência de massa de  $\text{O}_2$  da fase densa para a superfície de cinzas e desta para o núcleo. Mostram como varia o tamanho do núcleo com o teor em carbono das partículas.

Hayhurst e Parmar (1998) investigaram a possibilidade de, na combustão em leito fluidizado, o carbono à superfície das partículas queimar a CO ou diretamente a  $\text{CO}_2$ . Para tal queimaram esferas de grafite não porosa com diâmetros entre 2 e 12 mm num leito fluidizado de areia de sílica com temperaturas entre 750 e 900 °C. Foi acoplado um termopar às partículas para medir a sua temperatura. Este estudo baseou-se no fato de a areia que constitui a fase densa do leito inibir a oxidação do CO o que, no caso de este se formar, faria com fosse queimar bastante longe das partículas, nas bolhas ou na superfície livre. Recorrendo a um balanço de energia à superfície da partícula interpretaram os resultados afirmando que o CO seria o único produto da reação para partículas a queimar entre os 1000 e 1400 K. Afirmam ainda que para as temperaturas estudadas mais altas (~1400 K) o CO queimava a  $\text{CO}_2$  próximo das partículas, mas que para as temperaturas mais baixas (~1100 K) o CO se afastava queimando nas bolhas.

Kulasekaran et al. (1998) desenvolveram um modelo para a combustão de partículas porosas de carbono em leito fluidizado incipiente. Partindo do trabalho de Linjewile et al. (1995), explicam que o máximo da razão dos produtos  $\text{CO}/\text{CO}_2$  que ocorre a menor temperatura resulta do início da combustão homogênea do CO e o outro máximo a temperaturas mais elevadas é consequência da gaseificação dentro dos poros das partículas. Consideraram que a reação heterogênea de oxidação do carbono tinha lugar no interior dos poros do resíduo carbonoso, e que a reação homogênea de oxidação do monóxido de carbono se dava na camada envolvente da partícula a queimar. Concluíram que a razão entre as concentrações de CO e  $\text{CO}_2$ , à superfície da partícula, aumenta com o aumento do tamanho das partículas inertes e com a diminuição do tamanho da partícula de carvão e da humidade da fase gasosa. Referem que a razão de

concentrações CO/CO<sub>2</sub> à superfície da partícula tem grande influência na temperatura das partículas de carvão dado que a queima do carbono a CO<sub>2</sub> gera três vezes mais calor do que a sua queima a CO. Acrescentam que este efeito é minimizado quando a reação é controlada por difusão por a oxidação do carbono a CO<sub>2</sub> conduzir a uma taxa de queima que é metade da que se verifica quando a queima é a CO.

Scala et al. (2000) investigaram a combustão em leito fluidizado de um carvão vegetal (*Robinia pseudoacacia*) com objetivo de caracterizar o papel combinado dos fenómenos de combustão, fragmentação e desgaste por abrasão na determinação das taxas de conversão e de elutriação do carbono fixo. Verificaram que a conversão ocorreu em grande medida através da geração de finos de carbono seguida da sua combustão no interior do leito. O mecanismo predominante de geração de finos de carbono foi a fragmentação e não o desgaste por abrasão. Referem que a adesão de finos às partículas de inertes pode ter influência na fenomenologia observada.

Adánez et al. (2001) mediram as reatividades de combustão de cinco carvões de madeira (pinho, carvalho, eucalipto, casca de amêndoa e caroço de azeitona) por um método que combinou duas técnicas experimentais: medição dos tempos de queima completa e medição das reatividades num analisador termogravimétrico. Utilizaram um leito fluidizado de areia com temperaturas entre os 750 e os 900 °C e velocidade de fluidização de 0,3 m/s. Os autores utilizaram um balanço de energia à superfície da partícula para determinar a sua temperatura.

Scala e Salatino (2002) desenvolvem um modelo para caraterizar a combustão em leito fluidizado borbulhante de combustíveis sólidos com elevado grau de voláteis. Dividem o leito em três regiões (a fase densa, a região de rebentamento das bolhas e a superfície livre) e distinguem três fases do combustível: a matéria volátil, as partículas relativamente grandes não elutriáveis e as partículas finas de tamanho elutriável. O modelo tomou em consideração fenómenos como a fragmentação e o desgaste das partículas do combustível. Os autores alegam a existência de poucos modelos especificamente orientados para a combustão em leito fluidizado de combustíveis alternativos com características semelhantes à biomassa.

Zhang et al. (2002) estudaram a fragmentação das partículas de carvão durante a combustão em leito fluidizado. Investigaram a influência de fatores como a temperatura do leito, o tamanho das partículas e o gás de fluidização. Os resultados mostram que a fragmentação primária é a principal causa para a quebra das partículas de carvão, que para diâmetros abaixo de 4 mm é pouco influenciada pelo tamanho das partículas e que

quanto mais matéria volátil o carvão tiver, maior é a intensidade da fragmentação que ele sofre.

Diego et al. (2002), a propósito do estudo da volatilização em partículas não esféricas de madeira de pinho, afirmam que a definição da geometria das partículas constitui um dos maiores problemas na análise de processos que ocorrem em partículas de madeira, devido à irregularidade das suas formas. Os autores verificaram a influência da forma das partículas nos resultados experimentais e concluíram que as partículas de madeira, caracterizadas por um diâmetro equivalente e por um fator de forma, podem ser modeladas como partículas esféricas.

Galgano et al. (2005) basearam-se no modelo de Scala e Salatino (2002) para desenvolver um modelo numérico para a combustão de biomassa em leito fluidizado borbulhante. O modelo foi usado para avaliar como o comportamento dinâmico de um reator responde à variação de parâmetros como o teor de humidade do combustível, o pré-aquecimento e o caudal do ar, entre outros.

Dennis et al. (2005) caracterizaram a combustão de carvões derivados de lamas de depuração em leito fluidizado de areia. Utilizaram partículas de carvão aproximadamente esféricas com 0,3 a 8 mm de diâmetro e temperaturas do leito entre 500 e 900 °C. Compararam a temperatura das partículas medidas por um termopar com a temperatura estimada por um balanço de energia. Para tal, consideraram que para temperaturas do leito abaixo de 700 °C o calor fornecido à partícula provinha apenas da reação  $C + 0,5O_2 \rightarrow CO$  e para temperaturas superiores recorreram aos valores da fração de carbono que queima a  $CO_2$  apresentados por Hayhurst e Parmar (1998). Registaram diferenças de temperatura partícula/leito entre 100 e 150 K.

Pinho (2006) apresentou um modelo para estudar influência da fragmentação das partículas de carvão na taxa de combustão de cargas de partículas em leito fluidizado. O autor afirma que se a fragmentação não for tida em conta durante a queima de cargas de partículas de carbono em leitos fluidizados, pode levar a interpretações incorretas dos resultados experimentais.

Scala et al. (2006) investigaram a combustão em leito fluidizado de três tipos de biomassa diferentes, dedicando especial atenção à abrasão entre partículas e respetivo impacto sobre o tamanho das partículas e sobre a combustão. Concluem que a extensão do fenómeno de fragmentação depende das características mecânicas do combustível e que a conversão do carbono decorreu de acordo com o modelo de queima com redução do tamanho das partículas e densidade constante. Afirmam que uma parte significativa



da conversão se faz pela geração de finos, devido à fragmentação, e correspondente pós-combustão no interior do leito, resultando num incremento da taxa de combustão. Os autores realçam a necessidade de se ter em conta a forma das partículas de modo a avaliar corretamente a área exposta da superfície das partículas.

Jones et al. (2007) investigaram o comportamento térmico e catalítico do potássio na combustão de biomassa. Utilizaram partículas de salgueiro que foram desmineralizadas e posteriormente dopadas com potássio. Os autores observaram que o potássio se comportava como catalisador, quer durante a volatilização, quer durante a queima do carvão de salgueiro e apresentaram um modelo para prever a libertação do potássio.

Utilizando a mesma técnica de desmineralização das amostras e posterior dopagem, Fuentes et al. (2008) estudaram a influência de vários metais, que se encontram geralmente na biomassa, sobre a pirólise e combustão. Os autores referem que o potássio e o fósforo são componentes importantes da biomassa que, para além de influenciarem o comportamento das cinzas, também têm uma forte influência na pirólise e na combustão da biomassa. Adicionalmente concluem que a combustão do carvão vegetal era catalisada por todos os metais, em especial pelo potássio, e fortemente inibida pelo fósforo.

Santos e Goldstein Jr. (2008) estudaram a distribuição de biomassa num leito fluidizado borbulhante. Para tal recorreram a um leito frio com paredes transparentes e à visualização de fotografias. Verificaram que a distribuição da biomassa na fase emulsão era favorecida pelo uso de partículas de maior densidade e menor tamanho e também pelo aumento da velocidade superficial do gás. Adicionalmente realizaram testes de combustão em leito fluidizado do carvão vegetal para determinar a taxa de queima e o regime de controlo da combustão.

Rangel e Pinho (2009) queimaram partículas de carvão de *Pinus pinea* com diâmetros entre 2,2 e 3,6 mm em leito fluidizado borbulhante. Utilizaram temperaturas do leito entre 600 e 750 °C e uma velocidade de fluidização de  $9U_{mf}$ . Obtiveram uma razão de fragmentação média de 1,5 e não observaram evidências da ocorrência de fragmentação secundária.

Lu et al. (2010) desenvolveram um modelo para prever os efeitos da forma e do tamanho das partículas de biomassa na taxa global de conversão. Esse modelo foi validado experimentalmente com partículas quase esféricas, cilíndricas e em forma de discos. Os autores concluem que a influência da forma aumenta com o tamanho das partículas e que, para combustíveis cujas partículas são irregulares com diâmetros acima

de 200–300  $\mu\text{m}$ , a aproximação como esféricas não caracteriza a sua combustão corretamente.

Ramos et al. (2011) determinaram os dados difusivos e cinéticos da queima de cargas de carvões derivados de oito madeiras de origem brasileira, em leito fluidizado borbulhante. Utilizaram partículas de carvão com 1,8 a 3,6 mm de diâmetro e temperaturas do leito de 750 e 850 °C. Determinaram a temperatura das partículas com base num balanço de energia onde consideraram que a transferência de calor das partículas se dava apenas por condução e radiação.

Rangel e Pinho (2011) estudaram a combustão de cargas de carvões de pinheiro manso e sobreiro, comerciais e recarbonizados, em leito fluidizado raso. As partículas de carvão tinham diâmetros médios entre 1,8 e 3,6 mm e variaram a temperatura do leito entre 600 e 750 °C. Recorreram a um modelo de combustão baseado na teoria de fluidização em duas fases para determinar os dados cinéticos e difusivos da reação e utilizaram a lei de Arrhenius para prever as constantes cinéticas dos carvões estudados.

Sudhakar e Kolar (2011) apresentam um estudo experimental sobre a volatilização de partículas de “*Casuarina equisetifolia*” em leito fluidizado. Os autores afirmam que continua a faltar um estudo sistemático do efeito da forma e tamanho inicial das partículas sobre a volatilização de madeira em leito fluidizado. Foram utilizadas partículas com diferentes tamanhos e formas e diferentes temperaturas do leito. As partículas estudadas tinham formas cúbicas, cilíndricas e esféricas e foram caracterizadas por um diâmetro equivalente baseado na massa e por um fator de forma. Os autores concluíram que os fatores com maior influência nos resultados eram o tamanho e a forma inicial das partículas.

### 1.6 Apresentação e Objetivos do Trabalho

---

Em face do exposto anteriormente, a biomassa deve ser vista como um recurso energético importante e complementar no quadro global dos recursos energéticos disponíveis.

Em particular no caso de Portugal, o aproveitamento da biomassa pode ser visto como parte integrante do sistema de defesa da floresta contra incêndios, no entanto a

sua utilização para a produção de energia tem obrigatoriamente de seguir regras de proteção ambientais e de ser integrada nos contextos sociais e económicos locais.

A combustão em leito fluidizado é uma tecnologia particularmente indicada para o aproveitamento energético da biomassa pelas suas vantagens, quer em termos de redução da emissão de poluentes, quer em termos da flexibilidade relativamente ao combustível. Por outro lado, é igualmente uma ferramenta laboratorial muito eficaz para a obtenção de dados cinéticos válidos para aplicações no dimensionamento e projeto de sistemas de queima.

No âmbito desta tecnologia ainda existe muito trabalho de investigação a fazer no sentido de aproximar os rendimentos da queima da biomassa aos da queima de combustíveis fósseis. Atualmente os investigadores já dedicam mais atenção à combustão de biomassa em leito fluidizado, mas ainda existe muito mais literatura disponível relacionada com o estudo da queima de combustíveis fósseis. Mesmo no universo dos biocombustíveis, existe muito mais informação para os biocombustíveis líquidos do que para os biocombustíveis sólidos (Grammelis, 2010). Se se tiver em conta a enorme heterogeneidade do conjunto de combustíveis que compõem a biomassa, facilmente se percebe o longo caminho que ainda está por percorrer.

Como já foi referido, alguns autores referem a necessidade de aprofundar o estudo da combustão de biomassa em leito fluidizado, chamando a atenção para a necessidade de compreender os mecanismos básicos das várias etapas da queima das partículas. O propósito deste trabalho vai nesse sentido.

O objetivo geral deste trabalho é estudar os mecanismos de queima de biomassa de origem nacional, complementando-se o trabalho que já foi iniciado em Portugal neste domínio. Exemplos disso são os trabalhos de Rangel e Pinho (2009) e Rangel e Pinho (2011), se bem que numa gama de temperaturas diferente da utilizada no presente trabalho. Para tal foram seleccionadas quatro espécies vegetais abundantes na região centro do país: azinho (*Quercus ilex*), eucalipto (*Eucalyptus globulus*), pinho (*Pinus pinaster*) e sobreiro (*Quercus suber*).

O processo de combustão da biomassa pode ser dividido em diferentes fases: secagem, pirólise, gaseificação e combustão. A importância relativa de cada fase depende da tecnologia de combustão utilizada, das propriedades da biomassa e das condições de combustão (Loo e Koppejan, 2008). A fase de combustão pode dividir-se

ainda nas fases de combustão dos voláteis e de combustão do resíduo sólido carbonoso (carvão) a que a biomassa fica reduzida após as três primeiras fases. De acordo com Loo e Koppejan (2008) e Varunkumar et al. (2011), a fase de combustão do carvão é responsável pela maior parcela do tempo de queima total. Apesar de nela se registarem menores taxas de reação do que na fase de combustão dos voláteis, estas são em certa medida compensadas pelo significativamente maior poder calorífico da combustão do carvão.

Assim, o presente estudo vai-se focar nessa fase da combustão correspondente à queima do resíduo sólido carbonoso que resulta da volatilização da biomassa. Por esse motivo os voláteis, que são libertados na fase inicial da combustão, não foram considerados tendo-se procedido à carbonização das madeiras em condições o mais próximas possível das a que estariam sujeitas durante a queima normal em leito fluidizado.

Em relação à queima do carvão vegetal obtido das madeiras, o estudo vai-se concentrar na determinação e análise dos parâmetros controladores da reação de queima do carbono, avaliando a influência de fatores como o tamanho das partículas, a temperatura do leito, o fenómeno de fragmentação das partículas, a forma e a temperatura das partículas.

Esta tese encontra-se estruturada num conjunto de onze capítulos. Neste Capítulo 1 faz-se uma exposição da motivação, propósito e organização do trabalho. No Capítulo 2 apresenta-se o desenvolvimento do modelo de combustão, a teoria de fluidização em duas fases aplicada à determinação da resistência global da combustão e o desenvolvimento da expressão para o cálculo dos tempos de queima. A descrição da instalação laboratorial utilizada é feita no Capítulo 3, assim como a caracterização hidrodinâmica do leito fluidizado e a apresentação dos procedimentos experimentais. No Capítulo 4 apresentam-se os processos de preparação das amostras para serem ensaiadas, desde a recolha das madeiras até às análises das propriedades dos carvões. Em seguida, no Capítulo 5, são apresentados os resultados dos ensaios e são determinados os dados cinéticos e difusivos da queima por dois métodos diferentes. Com estes dados determinam-se os tempos parciais de queima no Capítulo 6, para comparação com os dados experimentais. Neste capítulo é, também, apresentado e comparado um método de determinação dos dados cinéticos e difusivos com base nos tempos de queima.

No Capítulo 7 faz-se a determinação da temperatura das partículas durante a queima. O Capítulo 8 é dedicado ao estudo da influência do fenómeno de fragmentação e da forma das partículas sobre os dados cinéticos e difusivos obtidos no Capítulo 5. Em consequência da observação dos resultados referentes à queima do azinho, dedica-se o Capítulo 9 ao estudo particular deste carvão procurando identificar as causas para o comportamento invulgar que foi detetado. No Capítulo 10 são determinadas, a partir das representações de Arrhenius, as energias de ativação dos carvões e são avaliadas as influências de fatores como a temperatura, a fragmentação e a forma das partículas sobre esse parâmetro. Ainda neste capítulo são apresentadas correlações para a constante da taxa de reação em função da temperatura absoluta das partículas de carvão e é feita uma comparação entre os números de Sherwood determinados a partir dos dados experimentais do presente trabalho e os obtidos por recurso a correlações propostas por diversos estudos científicos. As conclusões e sugestões para futuros trabalhos são apresentadas no Capítulo 11. Por fim complementa-se o trabalho com os anexos referentes à análise imediata dos carvões, às calibrações dos equipamentos de medida utilizados, à análise de incertezas nas medições e à determinação da ordem de reação.



## 2 QUEIMA DE CARVÃO EM LEITO FLUIDIZADO

---

A fluidização consiste em dar a um leito de partículas inertes propriedades semelhantes às de um fluido. Tal acontece quando esse leito de partículas é atravessado por um fluido a uma determinada velocidade e no sentido ascendente.

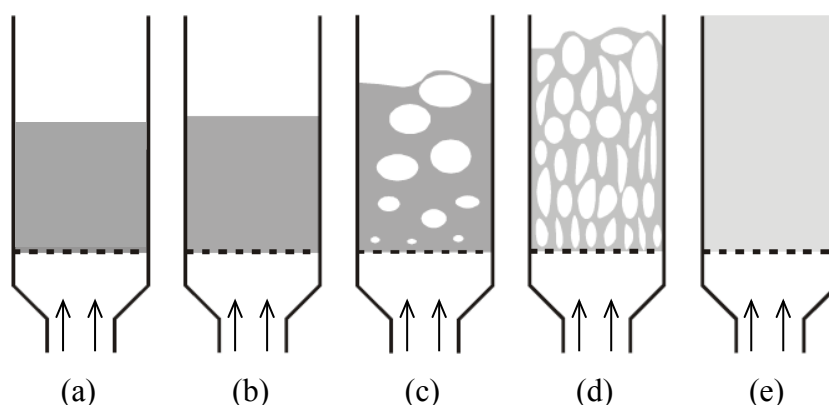
Para velocidades baixas o fluido infiltra-se através dos espaços vazios entre as partículas enquanto estas se mantêm empilhadas, sendo o seu peso suportado pelo contacto direto de umas com as outras. Neste estado o leito diz-se fixo.

Ao aumentar progressivamente a velocidade do fluido, esta atinge um valor que provoca a expansão do leito de partículas inertes. Estas posicionam-se de forma a oferecer menor resistência ao escoamento e o seu peso passa a ser suportado pela força de arrasto do fluido, deixando de estar em contacto direto umas com as outras. O leito encontra-se, assim, no estado de fluidização incipiente e esta velocidade do fluido designa-se por velocidade mínima de fluidização.

No caso de o fluido ser um gás, para velocidades superiores às do estado de fluidização incipiente, o fluido em excesso relativamente ao referido caudal de fluidização incipiente forma bolhas no interior da massa de inertes. Estas sobem até à superfície livre do leito onde rebentam, conferindo ao sistema o aspeto de um líquido em ebulição. Neste estado o leito fluidizado diz-se borbulhante.

Na Figura 2.1 são ilustrados os vários regimes de fluidização que dependem da velocidade do fluido e também do tipo de partículas (densidade, forma e dimensão).

No caso da combustão de carvão em leito fluidizado o leito de inertes é geralmente constituído por areia e o fluido é ar. Numa caldeira o leito é previamente aquecido por um sistema auxiliar, normalmente provido de queimadores a gás, e quando é atingida a temperatura de funcionamento começa a ser alimentado com combustível sólido. O sistema de aquecimento pode ser desligado quando o balanço entre o calor gerado pela combustão do combustível sólido e o calor retirado do leito mantiver a sua temperatura estabilizada.



**Figura 2.1 – Regimes de fluidização (adaptado de Kuni e Levenspiel, 1991): (a) leito fixo; (b) fluidização incipiente; (c) fluidização borbulhante; (d) fluidização turbulenta; (e) transporte pneumático.**

Devido à grande capacidade de mistura de sólidos no interior do leito fluidizado, as partículas de combustível distribuem-se rapidamente por toda a fase densa assim que são introduzidas no leito. É essencialmente dentro da fase densa que se dá a combustão das partículas. Santos e Goldstein Jr. (2008) estudaram a distribuição de partículas de biomassa num leito fluidizado e concluíram que uma maior massa específica e uma menor dimensão das partículas de combustível favorecem a sua distribuição na fase densa.

Os estudos da combustão de carvão em leito fluidizado podem recorrer a ensaios em que o leito é continuamente alimentado com combustível ou a ensaios onde se queimam partículas de combustível isoladas ou pequenas cargas de partículas, que são lançadas individualmente para dentro do leito. Os ensaios com alimentação contínua são utilizados, principalmente, para o estudo da emissão de poluentes, enquanto os ensaios de queima de cargas ou partículas individuais são geralmente utilizados para a determinação dos parâmetros controladores da reação (Pinho, 1984).

Mesmo no caso de combustão em regime estacionário, em que o combustível é alimentado em contínuo, a quantidade de combustível presente no leito é muito pequena quando comparada com a quantidade de inertes: 2-5 % em massa (Oka, 2004). Compreende-se, por isso, que a grande maioria dos estudos experimentais e modelos desenvolvidos sobre a combustão de carvão em leito fluidizado, se baseie na queima de partículas individuais ou de pequenas cargas de partículas.



## 2.1 Modelos de Queima de Partículas de Carvão

---

A queima de uma partícula de carvão em leito fluidizado é controlada por uma cadeia de processos: transferência do oxigénio das bolhas para a fase densa, difusão do oxigénio na fase densa até à partícula de carvão (podendo atingir a sua superfície ou não), eventual difusão do oxigénio através da estrutura porosa da partícula, oxidação heterogénea do carbono a CO à superfície e difusão dos produtos de reação na direção oposta, com a correspondente reação homogénea de oxidação do CO a CO<sub>2</sub> (Guedes de Carvalho et al., 1991). A oposição que a cinza oferece à difusão, quer dos reagentes, quer dos produtos de reação, assume especial relevância nos carvões com elevados teores de cinza (Pinho, 1984; Oka, 2004).

Durante a queima de uma partícula a massa de carbono diminui bem como o tamanho da partícula e, eventualmente, a sua densidade. Podem distinguir-se 3 modelos no que diz respeito à evolução do tamanho das partículas: (1) queima com redução do tamanho da partícula e densidade constante; (2) queima com tamanho da partícula constante e redução da densidade; (3) queima com redução do tamanho e da densidade da partícula, ou seja, uma combinação dos dois modelos anteriores (Oka, 2004).

A grande maioria dos autores adota nos seus estudos o modelo de queima com redução de tamanho e densidade constante e esse será o modelo adotado também neste trabalho. Este é o modelo mais simples por considerar que a combustão se dá apenas no exterior da partícula. No entanto, devido à estrutura porosa do carvão, a combustão também é possível no interior da partícula. Para tal, basta que a velocidade de reação à superfície não seja suficiente para consumir todo o oxigénio que se difunde para a partícula e este poderá difundir-se para o interior da partícula através dos poros (Oka, 2004).

## 2.2 Modelos de Queima de Partículas Esféricas com Redução de Tamanho

Na literatura especializada encontram-se diversos modelos e correspondentes formulações para descrever a queima de partículas sólidas em leito fluidizado, sendo a maioria baseados na hipótese de que estas são esféricas.

O primeiro modelo foi desenvolvido por Avedesian e Davidson (1973) e considerava que a combustão das partículas de carvão era controlada pela difusão. O oxigénio ( $O_2$ ) não atingia a superfície da partícula reagindo com o monóxido de carbono (CO) proveniente da partícula a uma distância bem definida dela, sobre uma superfície esférica imaginária de raio  $R$ . Parte do dióxido de carbono ( $CO_2$ ), resultante da oxidação do CO, difundia-se para o exterior da esfera de reação e a outra parte difundia-se para a superfície da partícula onde reagia com o carbono (C) formando CO que se afastava por difusão (Figura 2.2).

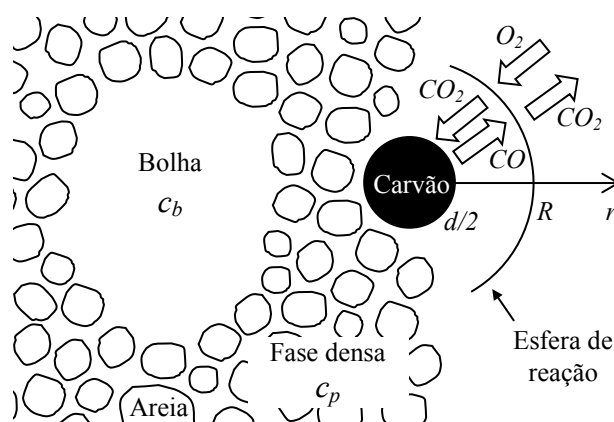


Figura 2.2 – Representação esquemática da combustão de uma partícula de carvão segundo o modelo de Avedesian e Davidson (1973). Esquema adaptado de Avedesian e Davidson (1973) e Basu (1999).

Assim, junto à superfície da partícula, de diâmetro  $d$ , dava-se a redução do  $CO_2$



e a uma determinada distância da partícula, na fronteira da esfera de reação de raio  $R$ , dava-se a oxidação do CO



Os autores supuseram a cinética muito rápida e, conseqüentemente, consideraram as seguintes condições fronteira, onde  $r$  é a coordenada radial,  $C_i$  a concentração molar de uma determinada espécie química e  $c_p$  é a concentração molar de  $\text{O}_2$  na fase densa.

$$\begin{aligned} r = \frac{d}{2}, \quad C_{\text{CO}_2} &= 0 \\ r = R, \quad C_{\text{CO}} = C_{\text{O}_2} &= 0 \\ r \rightarrow \infty, \quad C_{\text{CO}_2} = 0, \quad C_{\text{O}_2} &= c_p \end{aligned} \quad (2.3)$$

Designando o espaço entre a partícula e a superfície da esfera de reação por zona 1 e o espaço exterior a essa superfície por zona 2, essas condições fronteira aplicadas à equação da continuidade resultam na relação

$$-\frac{1}{2} \left( \frac{dC_{\text{CO}}}{dr} \right)_1 = \left( \frac{dC_{\text{CO}_2}}{dr} \right)_1 = - \left( \frac{dC_{\text{CO}_2}}{dr} \right)_2 = \left( \frac{dC_{\text{O}_2}}{dr} \right)_2 \quad (2.4)$$

Este modelo considera que a convecção não é relevante, uma vez que os números de Reynolds são muito pequenos (Avedesian e Davidson, 1973; Ross e Davidson, 1982), e que a transferência de massa se deve, essencialmente, à difusão molecular.

Vários investigadores puseram em causa este modelo, particularmente no que diz respeito ao facto de considerar que o controlo da reação é puramente por difusão, e. g. Basu et al. (1975); Chakraborty e Howard (1978). No seguimento, Ross (1979) e Ross et al. (1981) mostraram que a diferença de temperatura observada entre a partícula e o leito era claramente insuficiente para que a reação descrita pela equação 2.1 ocorresse a uma taxa suficientemente elevada de modo a que cinética não fosse relevante.

Ross e Davidson (1982) propuseram três modelos. O primeiro corresponde a uma alteração do modelo de Avedesian e Davidson (1973), onde consideram que a taxa de reação não é infinita e, desse modo, a concentração molar de  $\text{CO}_2$  junto à superfície da

partícula ( $c_{sx}$ ) é diferente de zero. Os outros dois modelos assumem que a oxidação do carbono se dá à superfície da partícula e que o CO produzido poderá queimar junto à partícula (modelo II) ou afastar-se dela e queimar já na fase densa (modelo III).

Se se admitir que a queima do carbono é completa, então a uma distância afastada da partícula apenas existem  $O_2$  e  $CO_2$ , como tal, em cada ponto do leito a soma das concentrações dessas duas espécies químicas é igual à concentração de  $O_2$  na entrada do leito ( $c_o$ ). Ou seja, designando por  $\alpha$  a razão entre a concentração de  $CO_2$  longe da partícula e  $c_o$

$$\begin{aligned}C_{CO_2} &= \alpha c_o \\C_{O_2} &= (1 - \alpha) c_o \\C_{CO_2} + C_{O_2} &= c_o\end{aligned}\tag{2.5}$$

Então é admissível que, ao contrário do previsto pelo modelo de Avedesian e Davidson, a concentração de  $CO_2$  longe da partícula seja diferente de zero (modelo I). Esta alteração foi estudada por Pinho (1984), bem como os outros dois modelos de Ross e Davidson (1982), e formam o conjunto de três modelos que serão apresentados neste trabalho.

As designações dos modelos coincidem com as utilizadas por Pinho (1984), Branco (2004), Marques (2007), entre outros. O modelo I corresponde ao modelo de Avedesian e Davidson com as alterações introduzidas por Pinho (1984), como já foi descrito.

O modelo II de Ross e Davidson (1982) considera que o carbono é queimado junto à superfície da partícula segundo a equação 2.6, seguindo-se a rápida oxidação do CO segundo a equação 2.7.



Como o modelo considera que estas duas reações ocorrem junto da partícula, pode-se escrever a reação global



O modelo III de Ross e Davidson (1982) é idêntico ao anterior, no entanto, considera que a taxa de queima do CO não é infinita e por isso este afasta-se da partícula e vai queimar longe dela, já na fase densa.

Na Tabela 2.1 pode encontrar-se um resumo das reações globais e condições de fronteira que caracterizam os três modelos considerados.

**Tabela 2.1 – Os três modelos de queima considerados.**

	Modelo I	Modelo II	Modelo III
Reação Global	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
Condições de fronteira	$r = \frac{d}{2}, \quad C_{\text{CO}_2} = c_{sx}$ $r = R, \quad C_{\text{CO}} = C_{\text{O}_2} = 0$ $r \rightarrow \infty, \quad C_{\text{CO}_2} = \alpha c_o, \quad C_{\text{O}_2} = c_p$	$r = \frac{d}{2}, \quad C_{\text{O}_2} = c_s$ $r \rightarrow \infty, \quad C_{\text{O}_2} = c_p$	$r = \frac{d}{2}, \quad C_{\text{O}_2} = c_s$ $r \rightarrow \infty, \quad C_{\text{O}_2} = c_p$

### 2.2.1 Modelo I

Como se considera que a transferência de massa é apenas por difusão, sendo a convecção pouco importante e tendo em conta que as reações ocorrem em duas superfícies esféricas concêntricas, a equação da continuidade resume-se a (Avedesian e Davidson, 1973; Pinho, 1984):

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dC}{dr} \right) = 0 \quad (2.9)$$

Integrando esta equação e aplicando-lhe as condições de fronteira anteriormente apresentadas, obtêm-se os perfis de concentração do CO e do CO<sub>2</sub> na zona 1 e os perfis de concentração do O<sub>2</sub> e do CO<sub>2</sub> na zona 2.

Zona 1:

$$C_{CO} = 2 \left[ -c_o(1 - \alpha) + \frac{d}{2r} ((2 - \alpha)c_o - c_{sx}) \right] \quad (2.10)$$

$$C_{CO_2} = (2 - \alpha)c_o - \frac{d}{2r} [(2 - \alpha)c_o - c_{sx}] \quad (2.11)$$

Zona 2:

$$C_{O_2} = (1 - \alpha)c_o - \frac{d}{2r} [(2 - \alpha)c_o - c_{sx}] \quad (2.12)$$

$$C_{CO_2} = \alpha c_o + \frac{d}{2r} [(2 - \alpha)c_o - c_{sx}] \quad (2.13)$$

E a localização da fronteira entre as duas zonas é dada por:

$$R = \frac{d}{2} \frac{(2 - \alpha)c_o - c_{sx}}{(1 - \alpha)c_o} \quad (2.14)$$

Se considerarmos  $\alpha \rightarrow 0$  e  $c_{sx} \rightarrow 0$ , então vem  $R = d$  que corresponde ao obtido por Avedesian e Davidson (1973). Quando  $\alpha \rightarrow 0$  obtém-se

$$R = \frac{d}{2} \frac{2c_o - c_{sx}}{c_o} \quad (2.15)$$

que é a mesma expressão obtida por Ross (1979). E quando  $\alpha \rightarrow 1$  obtém-se que  $R \rightarrow \infty$  o que corresponde à gasificação do coque.

Branco (2004) reescreveu as equações anteriores utilizando as variáveis adimensionais:  $r^+ = 2r/d$  ;  $C^+ = C/c_o$  e representou graficamente os perfis de concentração adimensionalizados assim obtidos (Figura 2.3). Para tal admitiu que  $c_{sx}^+$  tomava os valores 0 ou 0,15 e  $\alpha$  os valores 0 ou 0,2. Com essas representações evidenciou que, quando se considera que a redução do  $CO_2$  junto à partícula não é infinitamente rápida ( $c_{sx} \neq 0$ ), a fronteira ( $R^+$ ) entre as zonas 1 e 2 se aproxima da partícula e que a existência de uma concentração não nula de  $CO_2$  na fase densa ( $\alpha \neq 0$ ) faz com que a fronteira se afaste da partícula.

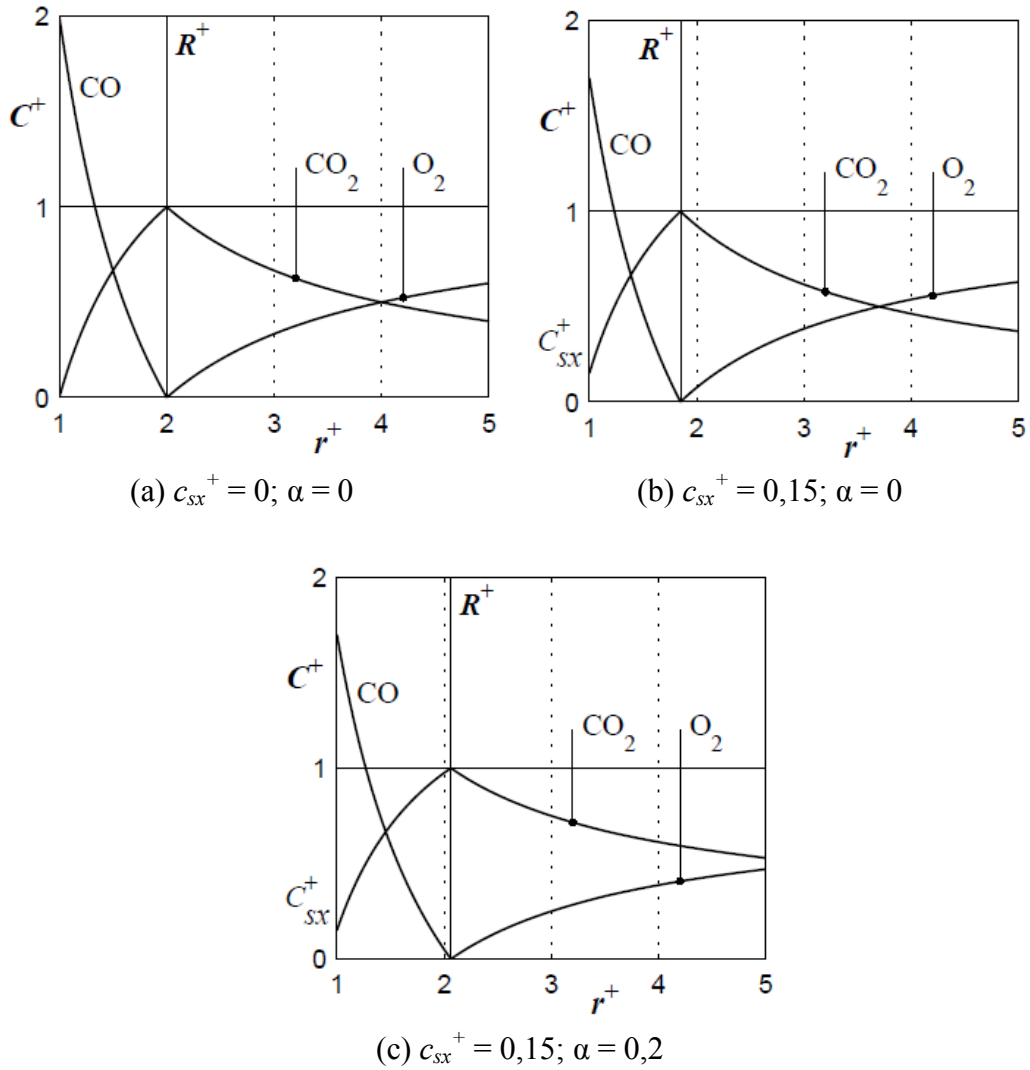


Figura 2.3 – Perfis de concentração em torno de uma partícula de carbono (Branco, 2004): (a) modelo de Avedesian e Davidson (1973); (b) modelo I de Ross e Davidson (1982); (c) modelo de Pinho (1994).

A taxa de consumo de oxigénio para uma partícula a arder pode ser determinada através da equação

$$\dot{M}_{O_2} = 4\pi R^2 E \left( \frac{dC_{O_2}}{dr} \right)_{r=R} \quad (2.16)$$

em que  $E$  representa o coeficiente de difusão efetivo para a transferência de  $O_2$  na fase densa, que pode ser determinado em função do coeficiente de difusão molecular  $D_G$  (Avedesian e Davidson, 1973).

Recorrendo à equação (2.12) a taxa de consumo de oxigénio vem

$$\dot{M}_{O_2} = 2\pi d E [(2 - \alpha)c_o - c_{sx}] \quad (2.17)$$

Avedesian e Davidson (1973) obtiveram a seguinte relação para o número de Sherwood:

$$Sh = \frac{k_G d}{D_G} = \frac{2E}{D_G} \quad (2.18)$$

O que permite reescrever a equação (2.17)

$$\dot{M}_{O_2} = \pi d Sh D_G [(2 - \alpha)c_o - c_{sx}] \quad (2.19)$$

Por outro lado, a taxa de consumo de oxigénio também pode ser relacionada com a constante da reação de redução do  $CO_2$  junto à partícula ( $k_1$ ), pois por cada molécula de  $O_2$  consumida na superfície  $R$  é reduzida uma molécula de  $CO_2$  e consumida uma molécula de carbono da superfície da partícula. A taxa de consumo de carbono ( $R_o$ ) vem assim

$$R_o = \dot{M}_{O_2} = k_1 \pi d^2 c_{sx} \quad (2.20)$$

Igualando as expressões 2.19 e 2.20 obtém-se

$$c_{sx} = \frac{Sh D_G (2 - \alpha)c_o}{k_1 d + Sh D_G} \quad (2.21)$$

A taxa de consumo de carbono também pode ser relacionada com a concentração de oxigénio na fase densa através da expressão 2.22, onde  $K$  é a constante global da reação.

$$R_o = 2\pi d^2 K c_p \quad (2.22)$$



Recordando que  $c_p = (1 - \alpha)c_o$  e igualando as expressões 2.20 e 2.22 chega-se à expressão para a resistência global da reação ( $1/K$ ).

$$\frac{1}{K} = \frac{2(1 - \alpha)}{(2 - \alpha)} \frac{d}{Sh D_G} + \frac{2(1 - \alpha)}{(2 - \alpha)k_1} \quad (2.23)$$

### 2.2.2 Modelo II

Neste modelo, a integração da equação da continuidade 2.9 com as condições de fronteira da Tabela 2.1 permite obter a seguinte equação para o perfil de concentração de  $O_2$ .

$$C_{O_2} = c_p - (c_p - c_s) \frac{d}{2r} \quad (2.24)$$

Na Figura 2.4 encontra-se a representação do perfil de concentração de  $O_2$  obtido por Branco (2004). Para esta representação utilizou a equação do perfil de concentração adimensionalizada como referido anteriormente e considerou, para ilustrar o efeito da cinética da reação, que  $c_s^+$  toma os valores 0 (cinética infinitamente rápida) ou 0,15 e, para mostrar a influência da distância à entrada do leito, que  $\alpha$  toma os valores 0 (concentração nula de  $CO_2$  na fase densa) ou 0,2.

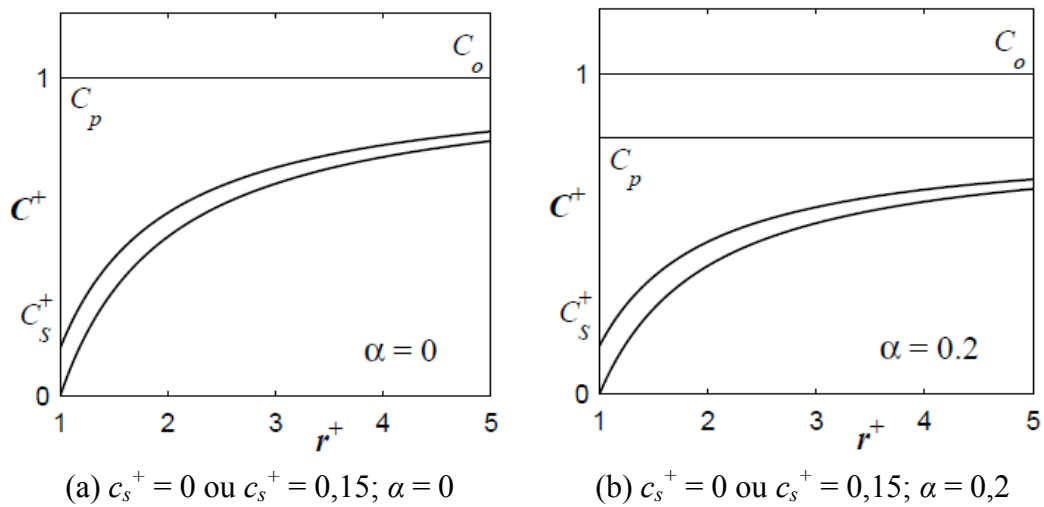


Figura 2.4 – Perfis de concentração em torno de uma partícula de carbono (Branco, 2004) segundo o modelo de Ross e Davidson (1982).

A taxa de consumo de oxigénio pode ser obtida a partir da equação

$$\dot{M}_{O_2} = \pi d^2 E \left( \frac{dC_{O_2}}{dr} \right)_{r=\frac{d}{2}} \quad (2.25)$$

Recorrendo à equação 2.24 vem

$$\dot{M}_{O_2} = 2\pi d E (c_p - c_s) \quad (2.26)$$

A taxa de consumo de oxigénio também pode ser obtida recorrendo à constante  $k_2$  da reação de combustão do carbono para produzir CO, pois a taxa de consumo de  $O_2$  é igual à taxa de consumo de C.

$$R_o = \dot{M}_{O_2} = k_2 \pi d^2 c_s \quad (2.27)$$

Igualando as expressões 2.26 e 2.27 obtém-se

$$c_s = \frac{Sh D_G c_p}{k_2 d + Sh D_G} \quad (2.28)$$

Igualando as expressões 2.22 e 2.27 vem, para a resistência global da reação

$$\frac{1}{K} = \frac{2d}{Sh D_G} + \frac{2}{k_2} \quad (2.29)$$

### 2.2.3 Modelo III

Neste modelo, a equação do perfil de concentração de  $O_2$  ainda se mantém (equação 2.24) pois as condições de fronteira são as mesmas das do modelo II (Tabela 2.1). Como tal, também a equação para a taxa de consumo de oxigénio (equação 2.26) se mantém válida, mas a taxa de consumo de C é o dobro da taxa de consumo de  $O_2$ .

$$R_o = 2 \dot{M}_{O_2} = k_2 \pi d^2 c_s \quad (2.30)$$

Igualando as expressões 2.26 e 2.30 obtém-se

$$c_s = \frac{2Sh D_G c_p}{k_2 d + 2Sh D_G} \quad (2.31)$$

Igualando as expressões 2.22 e 2.30 vem, para a resistência global da reação

$$\frac{1}{K} = \frac{d}{Sh D_G} + \frac{2}{k_2} \quad (2.32)$$

Em resumo, as equações da resistência global da reação ( $1/K$ ) podem escrever-se na forma genérica (Pinho, 1984):

$$\frac{1}{K} = \frac{\phi d}{Sh D_G} + \frac{\psi}{k_c} \quad (2.33)$$

Nesta expressão  $\phi$  e  $\psi$  dependem do modelo e tomam os valores constantes da Tabela 2.2.

**Tabela 2.2 – Constantes para a equação da resistência global da reação (Equação 2.33).**

	$\phi$	$\psi$
Modelo I	$2(1-\alpha)/(2-\alpha)$	$2(1-\alpha)/(2-\alpha)$
Modelo II	2	2
Modelo III	1	2

A constante superficial da taxa da reação ( $k_c$ ) depende do modelo em causa: no modelo I refere-se à reação  $C + CO_2 \rightarrow 2CO$  e foi anteriormente designada por  $k_1$ ; nos modelos II e III refere-se à reação  $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$  e foi anteriormente designada por  $k_2$ . O valor de  $k_c$ , também designado por constante cinética da reação, varia com a temperatura sendo essa dependência exibida pela lei de Arrhenius:

$$k_c = A \cdot e^{-E_a/\bar{R}T} \quad (2.34)$$

onde  $A$  é o factor pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de activação,  $\bar{R}$  é a constante universal dos gases perfeitos e  $T$  é a temperatura absoluta.

As partículas de carvão de maior tamanho, segundo Ross (1979) e Ross e Davidson (1982), queimariam segundo o modelo II fazendo com que a sua temperatura fosse muito superior à temperatura do leito. Neste caso a reação era controlada pela difusão do oxigénio para a partícula. Para as partículas mais pequenas a queima dar-se-ia segundo o modelo III e a sua temperatura manter-se-ia próxima da temperatura do leito. Neste caso era a cinética da oxidação do CO a controlar a reação. De acordo com Pinho (1984) e Hayhurst (1991), a alteração do modelo de queima aconteceria para diâmetros da ordem de 1 mm e seria provocada pela diferença da temperatura das partículas.

Guedes de Carvalho et al. (1991) avaliaram a possibilidade do CO, resultante da oxidação direta do carbono à superfície, queimar longe ou perto da partícula e apresentaram um novo modelo para a transferência de massa em torno das partículas de carvão que lhes permitiu concluir que, mesmo para as partículas de maior tamanho, a oxidação de CO a CO<sub>2</sub> ocorre fora da camada limite para a difusão do oxigénio (modelo III).

A aplicação deste modelo de queima a todas as partículas de carvão foi defendida por diversos autores dos quais se podem referir Hayhurst (1991), Hayhurst e Parmar (1998), Campos et al. (1999), Loeffler e Hofbauer (2002), Fennell et al. (2007) e Moreira (2007). Por esse motivo também será esse o modelo adotado neste trabalho.

### **2.3 Modelo de Fluidização em Duas Fases**

---

O chamado modelo de fluidização em duas fases fornece uma descrição do comportamento dos leitos fluidizados e foi apresentado por Davidson e Harrison (1963). Este modelo considera que o leito fluidizado se divide em duas fases: a fase densa e as bolhas. A fase densa é constituída pelas partículas nas condições de fluidização incipiente e as bolhas correspondem à passagem do excesso de gás relativamente ao caudal que garante a mínima fluidização. Assim, se  $U_{mf}$  for a velocidade do gás nas condições de fluidização incipiente e  $A_t$  for a área da secção do leito,  $U_{mf}A_t$  será o

caudal de gás que passa pela fase densa e se  $UA_t$  for o caudal total de gás, a diferença entre os dois caudais  $(U - U_{mf})A_t$  será o caudal que passa nas bolhas.

### 2.3.1 Determinação Experimental da Resistência Global de Reação

Para aplicar o modelo de fluidização em duas fases à determinação da resistência de combustão assume-se que a queima das partículas se dá apenas na fase densa, pois nas bolhas não é suposto existirem partículas sólidas (Ross e Davidson, 1982; Pinho, 1984; Pinho e Guedes de Carvalho, 1984; Guedes de Carvalho et al., 1991; Mota et al., 1994; Mota e Campos, 1995). Na fase densa, devido ao elevado grau de agitação a que está sujeita, considera-se que a concentração de oxigénio ( $c_p$ ) é a mesma em todos os pontos, para um dado instante. O tamanho das bolhas também se considera constante durante a subida, apesar das trocas de fluido com a fase densa e do colapso das bolhas formando bolhas maiores ao longo da sua subida no leito, mas a concentração de oxigénio nas bolhas ( $c_b$ ) varia à medida que estas sobem no leito. Para se levar em conta a variação de tamanho das bolhas assume-se que as bolhas, sendo constantes em tamanho, têm um diâmetro igual ao diâmetro médio real. Este valor pode ser obtido da expressão de Darton et al. (1977) e da qual se calcula o diâmetro médio da bolha como sendo o diâmetro de uma bolha quando está a meia altura no interior do leito.

A seguir apresenta-se um método para determinar a resistência global da reação a partir dos dados experimentais. Considere-se uma carga de partículas de carvão, com uma massa de carbono  $m_c$ , a queimar num leito fluidizado à temperatura  $T_L$ . Assumindo que durante a queima a temperatura da partícula  $T_p$  não varia substancialmente e que o oxigénio é consumido na fase densa por uma reação de primeira ordem (Ross, 1979; Pinho, 1984), a taxa de reação por unidade de volume da fase densa ( $R_{O_2}$ ) vem

$$R_{O_2} = kc_p \quad (2.35)$$

Sendo  $f_c$  a fração mássica de carbono presente no carvão, uma carga de partículas de carvão de massa  $m$  terá a massa de carbono dada por

$$m_c = f_c m \quad (2.36)$$

Considerando que o carbono se distribui uniformemente por todo o volume da partícula, a massa volúmica do carbono vem

$$\rho_c = f_c \rho_{carvão} \quad (2.37)$$

Então, o número de partículas ( $N_c$ ) presentes numa carga de carvão de massa  $m$  é dado por

$$N_c = \frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3} \quad (2.38)$$

Recordando que a taxa instantânea de reação para uma partícula é dada por  $R_o = 2\pi d^2 K c_p$  (equação 2.22), a taxa instantânea de reação de uma carga vem

$$N_c R_o = \frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3} 2\pi d^2 K c_p \quad (2.39)$$

Com o volume da fase densa  $H_{mf} A_t$ , onde  $H_{mf}$  é a altura do leito no regime de fluidização incipiente e  $A_t$  é a área da secção transversal do leito, podem-se igualar as equações 2.35 e 2.39.

$$\frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3} 2\pi d^2 K c_p = k c_p H_{mf} A_t \quad (2.40)$$

Resolvendo a equação anterior em ordem a  $k' = (k H_{mf}) / U$ , onde  $U$  é a velocidade superficial do gás, obtém-se

$$k' = \frac{k H_{mf}}{U} = \frac{12 d^2 K m_c}{\rho_c d_i^3 A_t U} \quad (2.41)$$

Segundo Davidson e Harrison (1963), o valor de  $k'$  também pode ser obtido através da expressão

$$\frac{c_H}{c_o} = \beta e^{-X} + \frac{[1 - \beta e^{-X}]^2}{k' + 1 - \beta e^{-X}} \quad (2.42)$$

onde  $c_H = c_o - c_{CO_2}$  é a concentração molar de oxigénio à saída do leito,  $c_o$  é a concentração molar de oxigénio à entrada do leito,  $\beta = 1 - U_{mf}/U$ , e  $X$  é o número de vezes que uma bolha troca o seu volume com a fase densa durante a sua ascensão no leito e é dado pela expressão de Hovmand et al. (1971).

$$X = \frac{10H_{mf}}{d_{eb}(g d_{eb})^{\frac{1}{2}}} \left[ U_{mf} + \frac{0,61\varepsilon_{mf}}{1 + \varepsilon_{mf}} D_G \left( \frac{g}{d_{eb}} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad (2.43)$$

Nesta expressão  $\varepsilon_{mf}$  é a porosidade do leito nas condições de fluidização incipiente e  $d_{eb}$  é o diâmetro equivalente das bolhas. Este é dado pela expressão de Darton et al. (1977)

$$d_{eb} = 0,54(U - U_{mf})^{0,4} (h + 4\sqrt{A_o})^{0,8} / g^{0,2} \quad (2.44)$$

onde  $A_o$  é a razão entre a área do distribuidor e o número de furos e  $h$  é a altura no leito medida a partir do distribuidor. Para este cálculo considera-se que as bolhas têm diâmetro constante e igual ao que possuem a meia altura do leito ( $h = H_{mf}/2$ ).

Conhecidas todas as variáveis é então possível determinar  $k'$  através da equação 2.42. Na equação 2.40 falta determinar o diâmetro ( $d$ ) das partículas num instante  $t_f$  da queima. Para tal é necessário conhecer a massa de carbono consumida nesse intervalo de tempo ( $m_{cf}$ ) que é obtida integrando a curva da concentração de  $CO_2$  à saída do leito, desde o início da queima até ao instante  $t_f$ ,

$$m_{cf} = 12 \dot{V}_{ar} \tilde{n} \int_0^{t_f} v_{CO_2} dt \quad (2.45)$$

Na expressão anterior,  $v_{CO_2}$  é a fração molar ou volúmica de  $CO_2$  nos gases queimados,  $\dot{V}_{ar}$  é o caudal volúmico de ar à pressão e temperatura de referência (101,325 kPa e 20 °C) e  $\tilde{n}$  é o número de moles de  $CO_2$  por unidade de volume. Admitindo que se está em presença de um gás perfeito  $\tilde{n} = 4,231 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$ .

Considerando que o número de partículas de carvão se mantém constante ao longo da queima, ou seja, que todas as partículas têm inicialmente o mesmo tamanho e queimam todas à mesma taxa, o diâmetro das partículas no instante  $t_f$  vem

$$d = \sqrt[3]{d_i^3 - \frac{6m_{cf}}{\pi\rho_c N_c}} \quad (2.46)$$

Sendo  $f = m_{cf}/m_c$  a fracção queimada e substituindo a equação 2.37 na expressão anterior, vem

$$d = d_i(1 - f)^{1/3} \quad (2.47)$$

Voltando à equação 2.40, esta pode ser resolvida em ordem à resistência global da reação ( $1/K$ ).

$$\frac{1}{K} = \frac{12d^2 m_c}{\rho_c d_i^3 A_t U k'} \quad (2.48)$$

Desta expressão obtém-se, a partir dos dados experimentais, uma relação entre  $(1/K)$  e  $d$ . A equação 2.32, deduzida pelo modelo adotado, sugere que essa relação é linear, que o declive da reta depende do número de Sherwood ( $Sh$ ) e da difusividade ( $D_G$ ) e que a ordenada na origem depende da constante superficial da taxa da reação ( $k_c$ ). A comparação dos resultados obtidos a partir dos dados experimentais, pela equação 2.48, com a equação 2.32 permite determinar os parâmetros que caracterizam a cinética e os mecanismos difusivos da reação,  $k_c$  e  $Sh$ .



## 2.4 Tempo de Queima

Para determinar o tempo de queima da totalidade ou de parte de uma carga de partículas de carvão recorre-se a um balanço ao  $O_2$  presente no leito. Desse balanço resulta uma equação cuja integração fornece informação sobre o tempo decorrido.

Como foi referido anteriormente, a teoria de fluidização em duas fases assume que a concentração de oxigénio nas bolhas ( $c_b$ ) varia à medida que estas sobem no leito como consequência das trocas de fluido com a fase densa e pode ser obtida da seguinte expressão:

$$c_b = c_p + (c_o - c_p) \cdot e^{-X} \quad (2.49)$$

onde o termo  $e^{-X}$ , representa a resistência de transferência do oxigénio das bolhas para a fase densa.

Fazendo o balanço ao  $O_2$  pode dizer-se que o consumo de oxigénio é igual à diferença entre o caudal que entra e o caudal que sai do leito.

O caudal de oxigénio que em cada instante sai do leito é composto por duas partes:

- i) O caudal que de  $O_2$  que sai das bolhas

$$(U - U_{mf})A_t[c_p + (c_o - c_p) \cdot e^{-X}] \quad (2.50)$$

- ii) O caudal que de  $O_2$  que sai da fase densa

$$U_{mf}A_t c_p \quad (2.51)$$

O caudal de  $O_2$  que entra no leito é dado por  $UA_t c_o$  e subtraindo-lhe as duas parcelas que saem, vem que o consumo molar instantâneo de  $O_2$  no leito é dado por

$$\text{Consumo instantâneo de } O_2 = A_t(c_o - c_p)[U - (U - U_{mf}) \cdot e^{-X}] \quad (2.52)$$

Considerando que a concentração de CO nos gases à saída é desprezável, então o consumo de oxigénio é igual ao consumo de carbono que, para uma partícula de carvão, é dado pela expressão 2.22 mas também pode ser determinado por

$$\dot{M}_c = -\frac{dM_c}{dt} = -\frac{\pi\rho_c d^2}{24} \frac{dd}{dt} = 2\pi d^2 K c_p \quad (2.53)$$

Para uma carga de  $N_c$  partículas pode-se então escrever

$$A_t(c_o - c_p)[U - (U - U_{mf}) \cdot e^{-x}] = -N_c \frac{\pi\rho_c d^2}{24} \frac{dd}{dt} \quad (2.54)$$

Recordando que  $1/K$  é definido pela expressão 2.32, resolvendo a equação 2.52 em ordem a  $c_p$ , substituindo na equação 2.53 e integrando com a condição inicial  $d = d_i$ , vem

$$t = \frac{\rho_c(d_i^2 - d^2)}{96 c_o Sh D_G} + \frac{2\rho_c(d_i - d)}{48 k_c c_o} + \frac{m_c(d_i^3 - d^3)}{12 c_o A_t d_i^3 [U - (U - U_{mf}) \cdot e^{-x}]} \quad (2.55)$$

Para determinar o tempo necessário para atingir um determinado valor de fração queimada ( $t_f$ ) substitui-se  $d$  pela expressão 2.47 que relaciona o diâmetro da partícula com a fração queimada ( $f$ ).

$$t_f = \frac{\rho_c d_i^2 [1 - (1 - f)^{2/3}]}{96 c_o Sh D_G} + \frac{2\rho_c d_i [1 - (1 - f)^{1/3}]}{48 k_c c_o} + \frac{m_c f}{12 c_o A_t [U - (U - U_{mf}) \cdot e^{-x}]} \quad (2.56)$$

Nesta expressão, os três termos do segundo membro representam as contribuições, respetivamente, da difusão do oxigénio através da fase densa, da cinética da reação e da resistência à transferência de oxigénio das bolhas para a fase densa.

### 3 INSTALAÇÃO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

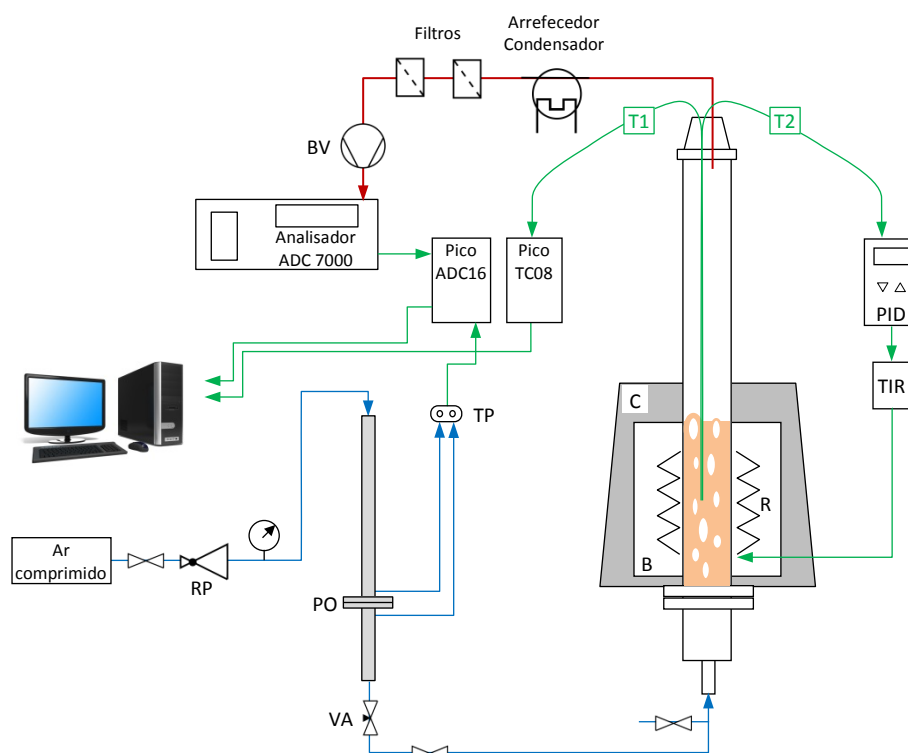
---

Os ensaios experimentais tiveram como principal objetivo a medição da reatividade de carvões vegetais obtidos a partir de madeiras (biomassas lenhosas) originárias da região de Viseu sendo que, para se conseguir tal desiderato, foi necessário avaliar-se a taxa de combustão de cargas dos referidos carvões vegetais. O acompanhamento da evolução da reação conseguiu-se através da leitura das concentrações dos produtos gasosos da combustão com especial ênfase para o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Nesse intuito foram queimadas, em leito fluidizado, cargas dos diferentes carvões variando a granulometria do carvão e a temperatura do leito.

Para realizar os ensaios de queima, foi necessário montar de raiz a instalação experimental, representada esquematicamente na Figura 3.1, onde o componente principal era o leito fluidizado aquecido eletricamente. Este encontrava-se rodeado por um conjunto de instrumentos que permitiam controlar e medir uma série de grandezas como temperaturas, pressões ou diferenciais de pressão, caudais e concentrações, indispensáveis ao objetivo a atingir.

Entre os equipamentos de medida, os dedicados à análise dos produtos da combustão assumiam especial importância para este trabalho. Dispunha-se de um analisador de gases por infravermelhos *ADC-7000 (Analytical Development Company Ltd.)* para determinar a concentração molar de  $\text{CO}_2$  e de um analisador de oxigénio ( $\text{O}_2$ ) *PEKLY Herrmann-Moritz* modelo *HMI00N*.

Tendo em conta os resultados de estudos anteriores (Moreira, 2007), considerou-se que, para as condições de temperatura empregues nos ensaios, a formação de monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) era negligenciável pelo que a análise dos gases resultantes da combustão se focou exclusivamente na determinação da concentração do  $\text{CO}_2$ .



**Figura 3.1 – Representação esquemática da instalação experimental. R – resistência elétrica; B – tijolos refratários; C – manta de isolamento; VA – válvula de agulha; PO – placa orifício; TP – transdutor diferencial de pressão; RP – válvula redutora de pressão; BV – bomba de vácuo; PID – controlador PID; TIR – tiristor; T1 e T2 – termopares tipo K.**

### 3.1 O Leito Fluidizado

O leito fluidizado foi construído com base num tubo de aço refratário com 80 mm de diâmetro interno e 100 cm de comprimento. O leito era alimentado com gás de fluidização pela base onde estava instalado um distribuidor em aço inox AISI 316, de 4 mm de espessura. O distribuidor possuía 101 furos de 0,3 mm de diâmetro tendo a fase inicial da furação (até aos 3 mm de espessura) sido realizada com 0,6 mm de diâmetro, conforme a Figura 3.2 ilustra. A utilização destes diferentes diâmetros teve apenas a intenção de facilitar o processo de furação. O distribuidor foi montado com a face que continha os furos de 0,3 mm voltada para o interior do leito.

No topo da coluna ascendente do leito foi instalada uma tubeira convergente em alumínio com o objetivo de aumentar a uniformização dos gases da combustão e a sua

velocidade de saída, prevenindo a possibilidade de haver alguma contaminação desses gases com ar atmosférico.

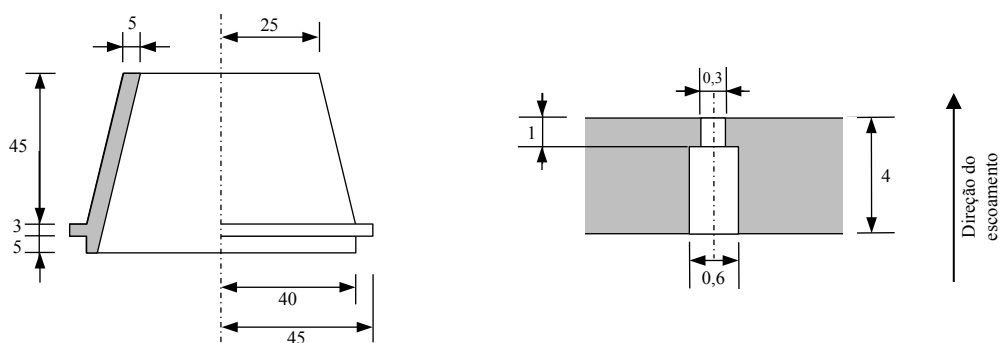


Figura 3.2 – Pormenores da tubeira convergente e do distribuidor (unidades em milímetros).

### 3.2 Sistema de Aquecimento

Imediatamente acima do distribuidor foi montado o sistema de aquecimento do leito fluidizado, que envolvia o tubo de aço refratário até uma altura de 250 mm. Este era constituído por uma resistência elétrica (R) feita a partir de fio de *Kanthal*, com 1,2 mm de diâmetro, enrolado em espiral. A resistência foi inserida dentro de tijolos refratários (B) perfurados que se montaram a envolver o tubo do leito.

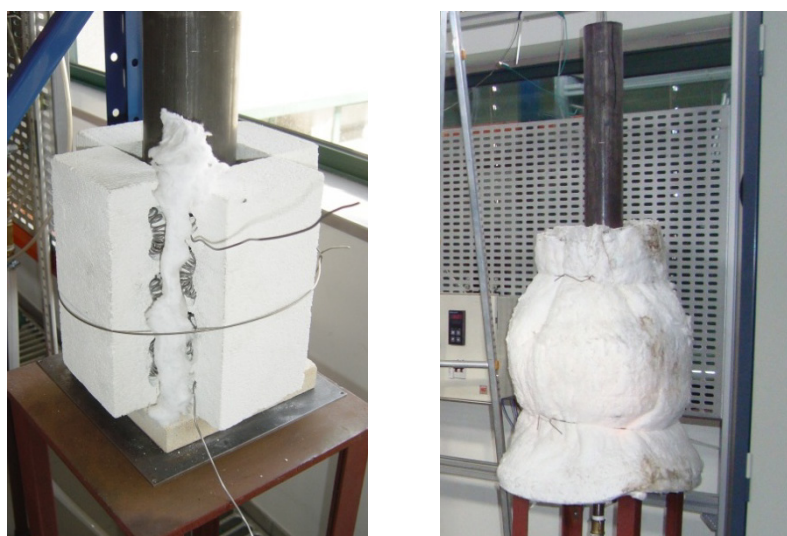


Figura 3.3 – Imagens dos tijolos refratários com a resistência elétrica e da manta de isolamento.

Todo o sistema de aquecimento foi isolado termicamente por uma manta de fibra cerâmica (C) da marca *Kaowool*, que resiste a temperaturas até aos 1260 °C.

Foram utilizadas duas resistências elétricas diferentes. Inicialmente começou-se por usar uma de 10 Ohms (4,84 kW) que teve um tempo de vida relativamente curto e foi necessária a sua substituição. De seguida optou-se por instalar uma resistência de 15,5 Ohms (3,12 kW) na perspectiva de que, por ter uma potência menor, poderia ter um tempo de vida maior. O sacrifício de um maior tempo de aquecimento e arranque do leito foi compensado por uma maior durabilidade da resistência, sendo que em condições de ensaio, situação de operação do reator em regime permanente, não existiram diferenças de funcionamento.

### 3.3 Sistema de Medição e Controlo da Temperatura

---

Para controlar a temperatura do leito fluidizado foi utilizado um controlador proporcional, integral e diferencial (PID) da marca *Honeywell*, modelo *UDC 1500*. Este controlador atuava sobre a resistência através de um tiristor da marca *Electro Controls*, modelo *EYI-7*.

A temperatura do leito era medida por dois termopares do tipo K, cuja gama de temperaturas vai desde os -200 aos 1250 °C. Estes encontravam-se revestidos com bainhas de aço inoxidável de 3 mm de diâmetro e 1,50 m de comprimento. Os dois termopares foram posicionados a meio do leito fluidizado relativamente, quer à altura, quer à secção.

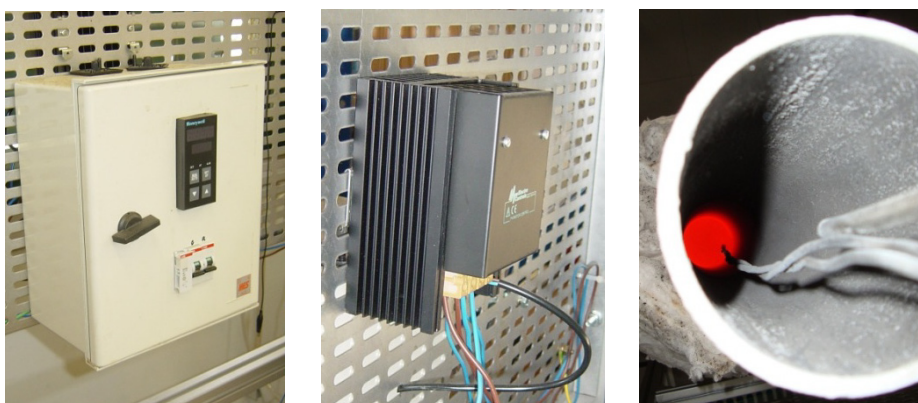
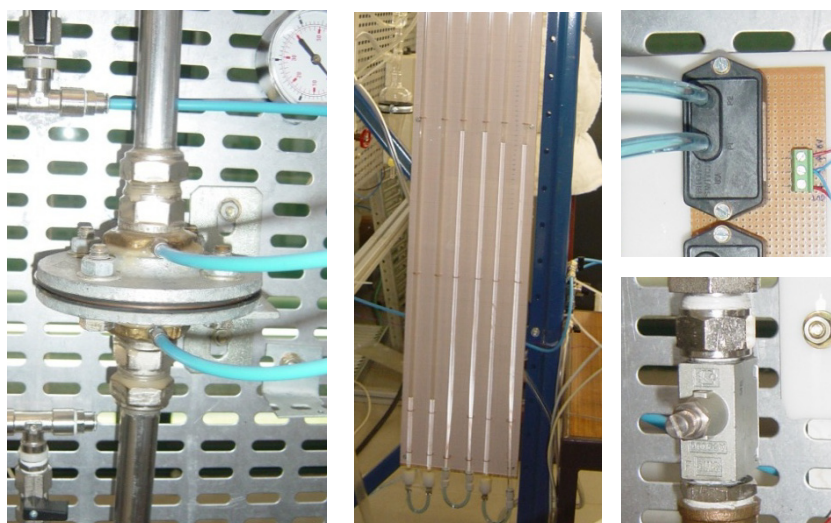


Figura 3.4 – Imagens do controlador PID, do Tiristor e dos termopares

Um dos termopares (T2) encontrava-se ligado ao controlador PID e o outro (T1) foi ligado ao sistema de aquisição para permitir o registo da evolução da temperatura do leito.

### 3.4 Gás de Fluidização

Para fluidizar o leito foi utilizado ar comprimido que chegava à instalação já filtrado e desumidificado. O caudal era medido por um medidor de placa-orifício (PO) cujo diferencial de pressões era medido por um transdutor diferencial de pressão (TP) da marca *Ómega*, modelo *PXI43-2,5BD5V* ( $\pm 17,2$  kPa), e por um manómetro diferencial de coluna de líquido.



**Figura 3.5 – Imagens da placa orifício, dos manómetros em U, do transdutor de pressão e da válvula de agulha para regulação do caudal de ar de fluidização.**

O transdutor de pressão era alimentado com 8 Volts em corrente contínua por uma fonte de alimentação *Matrix MPS-3005D* e o manómetro diferencial de coluna de líquido em U foi construído recorrendo a tubos de acrílico, com 10 mm de diâmetro exterior e 1,5 m de comprimento, fixados sobre papel milimétrico. O líquido utilizado neste manómetro diferencial foi água destilada.



A pressão a montante da placa-orifício foi reduzida a 1 bar relativo e o caudal foi regulado com uma válvula de agulha (VA) da marca *SMC* modelo *AS2000*, localizada a jusante da referida placa-orifício.

O medidor de placa-orifício foi calibrado recorrendo ao método do gás traçador conforme descrito no Anexo B.

### 3.5 Captação e Análise dos Gases da Combustão

---

Para recolher os gases da combustão foi utilizado um tubo de aço inoxidável de 4 mm de diâmetro interior inserido na zona convergente da saída do leito. Os gases eram aspirados por uma bomba de vácuo, filtrados e arrefecidos antes de entrarem num analisador de gases.



**Figura 3.6 – Imagens do sistema de arrefecimento, filtragem e análise dos gases de combustão.**

Foram utilizados dois sistemas de aspiração e arrefecimento dos gases. Inicialmente começou-se por usar uma bomba de vácuo (BV) *Neuburger N726 FT.18* e um condensador de vidro. Posteriormente, tendo-se verificado que o caudal de gases



aspirado era excessivo e que não havia lugar a nenhuma condensação, passou a usar-se a bomba interna do analisador e o arrefecimento foi feito com água da rede num pequeno permutador de tubo dentro de tubo construído para o efeito. Imediatamente após o permutador foram instalados dois filtros para evitar que eventuais pós finos chegassem ao analisador.

O analisador de gases utilizado foi um analisador de  $\text{CO}_2$  da marca *ADC* modelo 7000 que se encontrava ligado ao sistema de aquisição de dados. No começo de cada dia de ensaios, o analisador era calibrado com uma mistura conhecida de azoto e dióxido de carbono de acordo com o procedimento descrito no Anexo B.

A referida mistura era feita a partir de duas botijas que continham os gases em separado e regulada por dois rotâmetros previamente calibrados pelo método do deslocamento positivo, como descrito no Anexo B.

### 3.6 Sistemas de Aquisição de Dados

O sistema de aquisição utilizado no registo das temperaturas foi um *Pico TC08* com capacidade para 8 termopares, com compensação por junção fria, onde foi ligado um terceiro termopar para registo da temperatura ambiente.

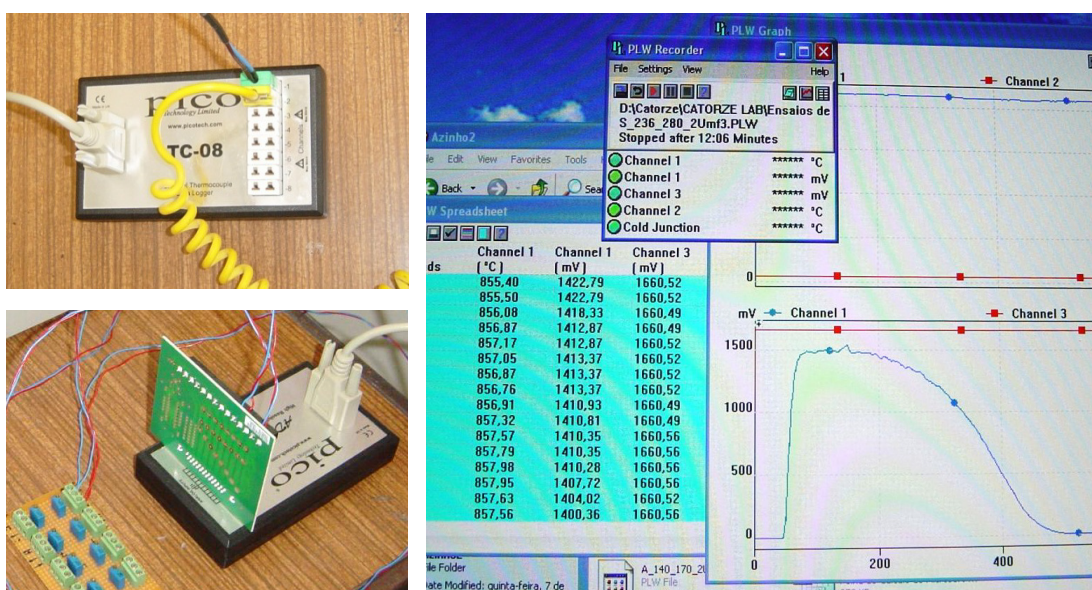


Figura 3.7 – Fotos dos sistemas de aquisição e do programa utilizado.

Para adquirir os dados do transdutor de pressão e do analisador foi utilizado um sistema *Pico ADC-16*. Para estes sinais foi necessário utilizar um divisor de tensão de forma a ajustá-los ao nível de tensão máxima do sistema de aquisição.

Ambos os sistemas de aquisição foram ligados a um computador por portas RS232 e o software utilizado para gerir a aquisição e armazenar os dados adquiridos foi o *PicoLog* da *Pico Technology Ltd.*. Neste software foram selecionados três canais para aquisição de temperaturas (leito, ambiente e junção fria), dois canais para aquisição de sinais em tensão (transdutor de pressão e analisador de gases) e uma taxa de amostragem de 1 Hz.

### **3.7 Caracterização do Leito de Inertes**

---

O leito de inertes foi constituído por areia peneirada com recurso a peneiros da norma ASTM com malhas de 300 e 355  $\mu\text{m}$ , de onde resultou um diâmetro médio das partículas ( $d_p$ ) de 328  $\mu\text{m}$ , obtido a partir da média aritmética das dimensões das malhas dos peneiros. Para peneirar a areia foi utilizado um dispositivo vibratório da marca *Retsch* modelo *AS200*.

#### **3.7.1 Massa Volúmica das Partículas**

A massa volúmica das partículas ( $\rho_p$ ) foi determinada experimentalmente pelo método descrito por Ribeiro (2002). Para tal utilizou-se um copo graduado que se enchia de água destilada até um determinado volume. Então procedia-se à pesagem da água e de seguida vertia-se areia para dentro da água até esta atingir um outro volume, ao que se seguia uma nova pesagem. Da razão entre a diferença de massas e a diferença de volumes obtinha-se a massa específica. Este procedimento foi repetido com diferentes massas e volumes dos quais se retirou a média dos resultados. A massa volúmica das partículas obtida deste modo foi de 2600  $\text{kg/m}^3$ .

No enchimento do leito garantiu-se que a altura estática do leito fosse de 200 mm, o que correspondia a utilizar 1,47 kg de areia peneirada. Esse valor foi determinado com recurso à massa específica do empilhamento, que foi medida experimentalmente

utilizando um processo descrito por Pimenta (2007), em tudo idêntico ao descrito para a determinação da massa volúmica das partículas mas sem utilizar água.

Em todas as pesagens referidas foi utilizada uma balança da marca *Precisa* modelo 6200D.

### 3.7.2 Esfericidade das Partículas

A esfericidade é uma propriedade que caracteriza o grau em que a forma de uma partícula se aproxima da forma esférica. Por definição, a esfericidade ( $\phi$ ) é a razão entre a área da superfície de uma dada partícula ( $A_p$ ) e a área da superfície de uma esfera com igual volume ( $A_s$ ) (Wadell, 1932).

Tendo em conta a grande dificuldade em avaliar esta propriedade com exatidão, começou-se por recorrer aos valores recomendados por Kunii e Levenspiel (1991). Para a areia em causa optou-se por uma esfericidade de 0,77 que é um valor intermédio entre o recomendado para partículas de areia arredondadas e o recomendado para partículas angulosas.

Na Tabela 3.1 encontram-se resumidas as características relevantes da areia utilizada no leito fluidizado.

**Tabela 3.1 – Características da areia usada no leito.**

Diâmetro médio	Massa volúmica	Esfericidade
$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho_p$ ( $\text{kg/m}^3$ )	$\phi$
328	2600	0,77

### 3.7.3 Classificação das Partículas

Segundo Geldart (1986), as partículas que compõem um leito fluidizado podem-se classificar em 4 grupos (A, B, C e D) de acordo com o seu comportamento à fluidização.

As partículas do Grupo A fluidizam facilmente para velocidades do gás acima da velocidade mínima de fluidização ( $U_{mf}$ ) sem, contudo, formar bolhas. Com o aumento

da velocidade do gás é atingido um ponto ( $U_{mb}$ ) em que as bolhas se começam a formar. Pertencem a este grupo as partículas de pequeno diâmetro ( $d_p < 30 \mu\text{m}$ ) e baixa massa volúmica ( $< \sim 1,4 \text{ g/cm}^3$ ).

No Grupo B, a formação de bolhas ocorre assim que a velocidade mínima de fluidização é ultrapassada e a sua dimensão pode crescer muito. Geralmente as partículas deste grupo têm diâmetros de 150 a 500  $\mu\text{m}$  e massas volúmicas de 1,4 a 4  $\text{g/cm}^3$ .

As partículas do Grupo C são muito difíceis de fluidizar, porque as forças interpartículas são muito grandes comparativamente com as que resultam da ação do gás. Têm diâmetros geralmente inferiores a 30  $\mu\text{m}$ .

No Grupo D as partículas são muito grandes ou muito densas e são difíceis de fluidizar em leitos profundos. Com o aumento da velocidade pode formar-se um jato e as partículas são expelidas (Dechsiri, 2004).

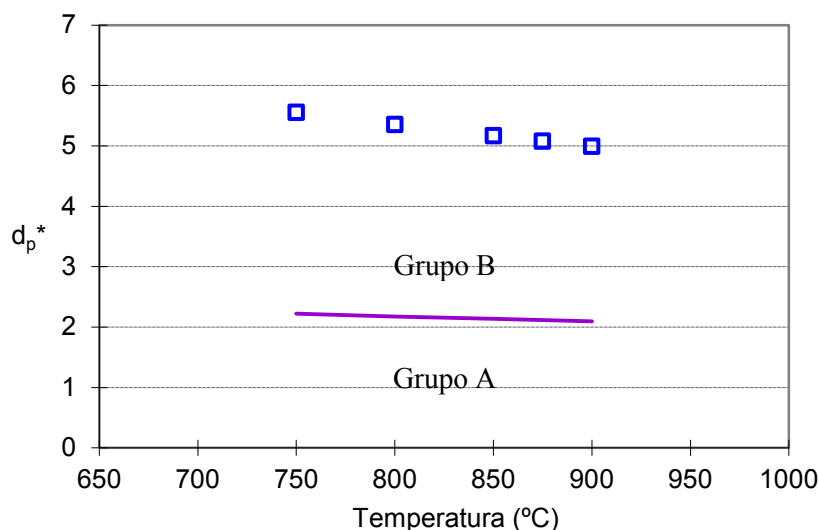
Esta forma de classificação, que tem por base a comparação entre a diferença de massas volúmicas ( $\rho_p - \rho$ ) e o diâmetro das partículas ( $d_p$ ), é genericamente aceite havendo, no entanto, alguns autores que propõem algumas alterações especialmente na definição da fronteira entre os grupos A e B.

A areia utilizada no presente trabalho facilmente se classifica como pertencendo ao grupo B. Ainda assim, e para certificar essa classificação, recorreu-se à expressão apresentada por Kunii e Levenspiel (1991) que entra em conta com a temperatura para definir a fronteira entre os grupos A e B.

$$(d_p^*)_{AB} = 101 \left( \frac{\rho}{\rho_p - \rho} \right)^{0,425} \quad (3.1)$$

Na Figura 3.8 encontram-se representados os diâmetros adimensionalizados  $d_p^*$  das partículas do leito em função da temperatura. Também se encontra representada a linha fronteira, determinada pela equação anterior, que separa os grupos A e B da classificação de Geldart.

A observação da figura confirma claramente que as partículas de areia utilizadas pertencem ao grupo B na gama de temperaturas entre os 750 °C e os 900 °C.



**Figura 3.8** – Os diâmetros adimensionalizados  $d_p^*$  das partículas do leito comparados com a fronteira entre os grupos A e B.

### 3.8 Determinação da Velocidade Mínima de Fluidização

As velocidades mínimas de fluidização ( $U_{mf}$ ), ou velocidades de fluidização incipiente do leito, foram determinadas experimentalmente e posteriormente comparadas com as obtidas pela expressão de Kunii e Levenspiel (1991).

A razão que justifica ter sido dada primazia à determinação experimental da  $U_{mf}$  é o facto de as correlações semi-empíricas recomendadas na literatura cometerem erros relativamente elevados, especialmente nos casos em que não se conhece com exatidão a porosidade do leito ( $\varepsilon_{mf}$ ) e/ou a esfericidade das partículas ( $\phi$ ), como acontece neste trabalho. Botterilli (1989) refere que um erro de 10 % na estimativa da porosidade do leito resultará, no caso de escoamento em regime laminar, num erro de 37 % no cálculo do  $U_{mf}$  e no caso de escoamento em regime turbulento, resultará num erro de 16 %.

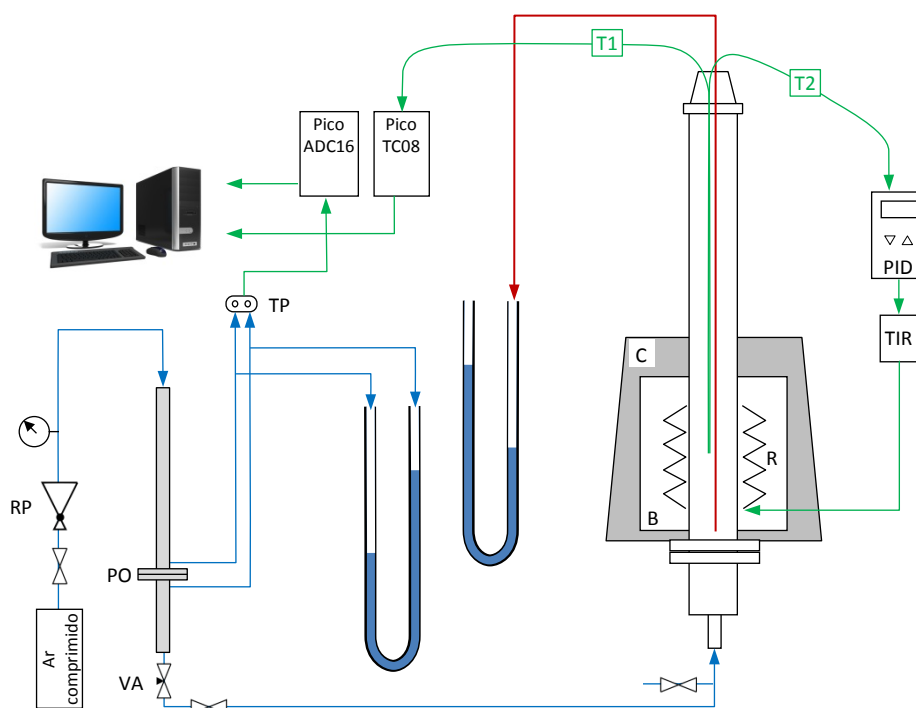
#### 3.8.1 Determinação Experimental da Velocidade Mínima de Fluidização

O método experimental mais simples para determinar a velocidade mínima de fluidização baseia-se no facto de a perda de carga, que um fluido sofre quando atravessa

um leito de partículas, aumentar com o caudal de fluido até ao ponto em que a força de arrasto que o fluido exerce sobre as partículas iguala o peso aparente das partículas no leito. Nesse ponto, que corresponde ao estado de fluidização incipiente, as partículas encontram-se em suspensão no fluido e o aumento de caudal já não altera significativamente a perda de carga no leito.

Assim, se a perda de carga no leito for representada em função da velocidade superficial do fluido é possível visualizar uma inflexão da curva, que corresponde ao estado de fluidização incipiente, e daí determinar a velocidade mínima de fluidização.

A instalação experimental utilizada para determinar as curvas de perda de carga no leito encontra-se representada na Figura 3.9. Uma sonda de pressão, em aço inoxidável, foi introduzida no leito fluidizado até ao fundo para medir a pressão estática junto ao distribuidor. A sonda foi ligada a uma extremidade de um manómetro diferencial de coluna de água e a outra extremidade manteve-se aberta para atmosfera.

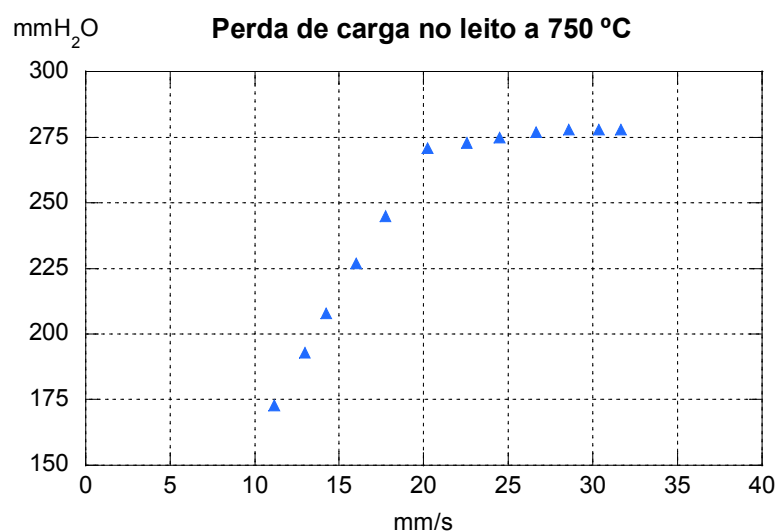


**Figura 3.9 – Representação esquemática da instalação experimental para obter as curvas de perda de carga no leito. R – resistência elétrica; B – tijolos refratários; C – manta de isolamento; VA – válvula de agulha; PO – placa orifício; TP – transdutor diferencial de pressão; RP – válvula redutora de pressão; PID – controlador PID; TIR – tiristor; T1 e T2 – termopares tipo K.**

Foram determinadas as curvas de perda de carga para todas as temperaturas do leito empregues neste trabalho, nomeadamente 750, 800, 850, 875 e 900 °C. Como gás de fluidização foi utilizado ar atmosférico, cuja pressão foi reduzida a 1 bar relativo a montante da placa orifício, e nos manómetros de coluna de água foi utilizada água destilada.

Para evitar os efeitos associados à compactação da areia, impôs-se como procedimento que as medições das perdas de carga no leito fossem efetuadas começando dos maiores valores de velocidade para os menores e posteriormente fossem efetuadas leituras com valores de velocidade aleatórios. Houve também o cuidado de, entre cada leitura de perda de carga, esperar tempo suficiente para que todas as temperaturas, quer do leito, quer do sistema de medida, estabilizassem.

As curvas de perda de carga assim registadas encontram-se ilustradas nas figuras seguintes em função das velocidades superficiais convertidas para as condições de referência de 101,325 kPa e 20 °C. Como é natural, especialmente para velocidades acima da  $U_{mf}$ , a perda de carga mantinha-se sempre afetada por uma flutuação associada ao desenvolvimento e extinção das bolhas, ao longo do leito e na sua superfície. Por esse motivo, é de referir que cada uma das leituras representadas corresponde a uma média de valores registados após a estabilização das temperaturas.



**Figura 3.10 – Perda de carga no leito, à temperatura de 750 °C, em função da velocidade superficial.**

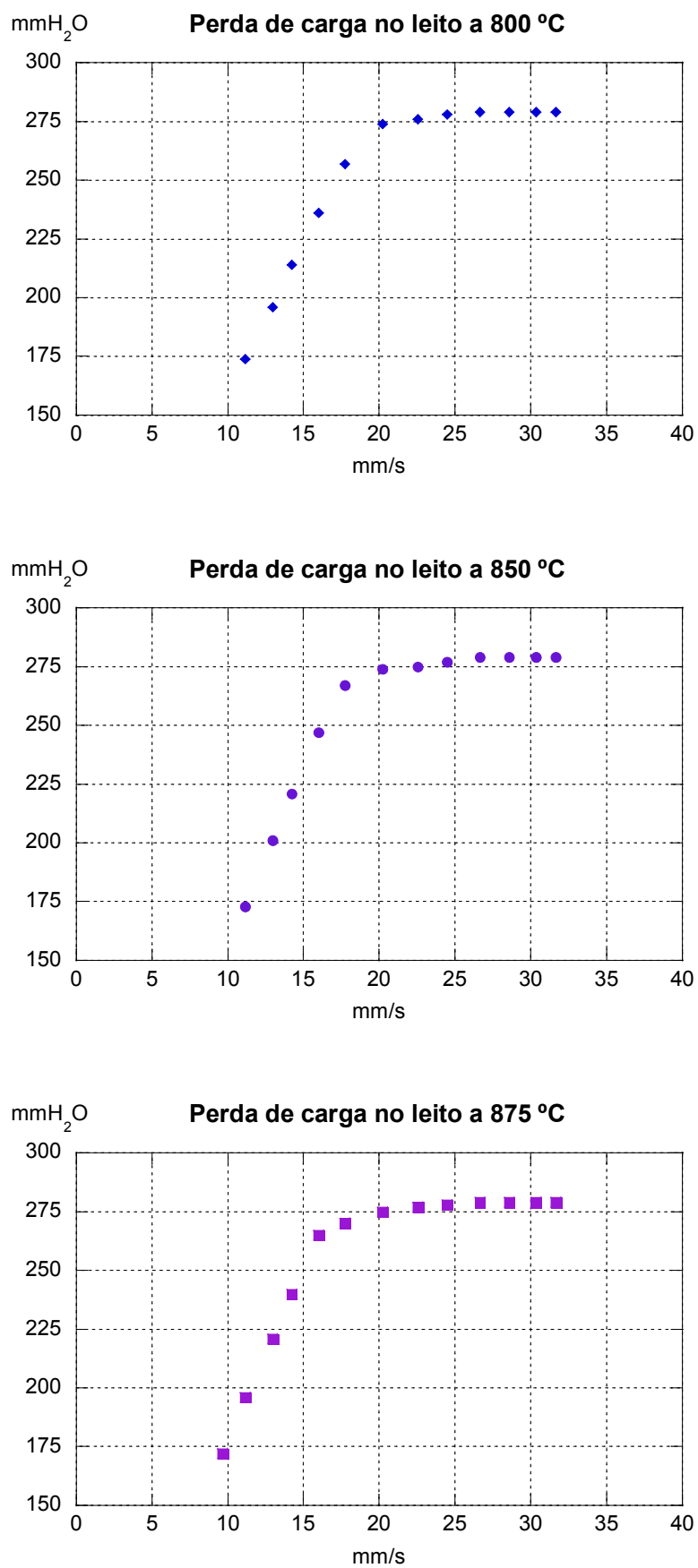
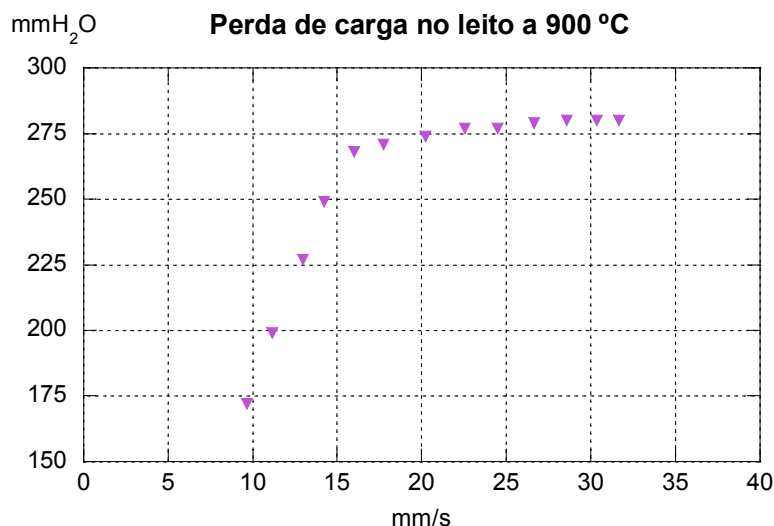


Figura 3.11 – Perda de carga no leito, às temperaturas de 800, 850 e 875 °C, em função da velocidade superficial.





**Figura 3.12 – Perda de carga no leito, à temperatura de 900 °C, em função da velocidade superficial.**

As velocidades mínimas de fluidização foram, então, determinadas a partir do ponto de inflexão em cada curva. Os valores de  $U_{mf}$ , em mm/s, encontram-se apresentados na Tabela 3.2. A primeira linha corresponde aos valores obtidos à temperatura do leito e à pressão atmosférica local, que foi de 96 kPa em todos os ensaios, e a segunda linha apresenta os valores convertidos para as condições de pressão e temperatura de referência de 101,325 kPa e 20 °C.

**Tabela 3.2 – Velocidades mínimas de fluidização ( $U_{mf}$ ) para as diferentes temperaturas do leito.**

$U_{mf}$ (mm/s)	750 °C	800 °C	850 °C	875 °C	900 °C
P e T do leito	76,2	75,1	73,2	70,1	68,0
Referência	20,7	19,4	18,1	16,9	16,1

### 3.8.2 Comparação entre a $U_{mf}$ determinada experimentalmente e a calculada

Com base na equação de Ergun (1952) e na condição de fluidização incipiente, Kunii e Levenspiel (1991) apresentaram uma expressão simplificada para calcular a velocidade mínima de fluidização.

$$U_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho) g}{150 \mu} \frac{\varepsilon_{mf}^3 \phi^2}{1 - \varepsilon_{mf}} \quad (3.2)$$

A expressão é válida desde que o número de Reynolds, nas condições de fluidização incipiente ( $Re_{mf}$ ), seja inferior a 20. Esta condição foi verificada, como se mostrará, assim como também se verificou que a utilização desta expressão simplificada, nas condições deste trabalho, não implica desvios significativos relativamente à expressão não simplificada.

A massa volúmica do ar de fluidização ( $\rho$ ) foi determinada pela equação dos gases perfeitos e a sua viscosidade dinâmica ( $\mu$ ) foi calculada pela lei da potência de White (1991).

$$\mu = 4,092 \times 10^{-7} T^{0,666} \quad (3.3)$$

Para determinar a porosidade do leito nas condições de fluidização incipiente ( $\varepsilon_{mf}$ ) recorreu-se à correlação de Broadhurst e Becker (1975).

$$\varepsilon_{mf} = 0,586 \phi^{-0,7} \left( \frac{\mu^2}{\rho g (\rho_p - \rho) d_p^3} \right)^{0,029} \left( \frac{\rho}{\rho_p} \right)^{0,021} \quad (3.4)$$

Segundo Fogler e Gürmen (2008) esta correlação fornece previsões bastante precisas, com desvios inferiores a 10 %. Os resultados revelaram-se consistentes com os valores sugeridos por Kunii e Levenspiel (1991) e situaram-se tão próximos do valor 0,5 que este foi o valor utilizado para todas as situações.

Na Tabela 3.3 são apresentados os resultados do cálculo da velocidade mínima de fluidização, já convertidos para as condições de pressão e temperatura de referência (101,325 kPa e 20 °C), e comparados com os valores de  $U_{mf}$  obtidos experimentalmente. Também é apresentado o número de Reynolds que foi calculado para verificar a condição de aplicabilidade da Equação 3.2.

O número de Reynolds nas condições de fluidização incipiente ( $Re_{mf}$ ) foi determinado com base nas velocidades obtidas pela expressão e permite-nos concluir

que, dado que o seu valor é sempre inferior a 20, a expressão 3.2 é aplicável. Da comparação entre os valores dados pela expressão e os obtidos experimentalmente salienta-se que estes últimos são sempre superiores e que os desvios relativos, que têm por base os valores experimentais, encontram-se dentro do esperado e em concordância com o que foi obtido por outros autores (Botterilli, 1989; Ribeiro, 2002).

**Tabela 3.3 – Resultados do cálculo da velocidade mínima de fluidização e comparação com os resultados experimentais.**

$T_L$ (°C)	750	800	850	875	900
$d_p$ (μm)	328	328	328	328	328
$\phi$	0,77	0,77	0,77	0,77	0,77
$\varepsilon_{mf}$	0,502	0,503	0,504	0,505	0,505
Resultados do cálculo de $U_{mf}$ pela Expressão 3.2					
$U_{mf}$ (mm/s)	17,7	16,4	15,2	14,6	14,1
$Re_{mf}$	0,389	0,359	0,333	0,321	0,310
Comparação com a $U_{mf}$ determinada experimentalmente					
$U_{mf}$ (mm/s)	20,7	19,4	18,1	16,9	16,1
Desvio relativo	14,2 %	15,7 %	16,1 %	13,6 %	12,3 %

### 3.9 Procedimento Experimental

O procedimento experimental adotado teve em vista o registo da evolução da concentração molar de CO<sub>2</sub> nos gases resultantes da queima de cargas de carvão. O estudo da queima de carvão pela análise dessa evolução é utilizado por diversos autores (Mota e Campos, 1995; Brunello et al., 1996; Hayhurst e Parmar, 1998; Fennell et al., 2007; Moreira, 2007; Marques, 2007; Tomé, 2011, etc.) permitindo obter, nomeadamente, os valores instantâneos das concentrações de dióxido de carbono e oxigénio, a taxa instantânea de reação para uma partícula e os tempos de queima de frações da carga inicial. Como se viu no Capítulo 2, essas informações podem ser tratadas de modo a determinar os parâmetros controladores da reação de combustão.

No decurso deste trabalho foram ensaiadas sete granulometrias diferentes de partículas de carvão de cada uma das quatro espécies vegetais. Nos ensaios foram utilizadas três temperaturas do leito diferentes ( $T_L$ ): 750, 850 e 900 °C. À temperatura de 850 °C foram ensaiadas as sete granulometrias de cada espécie de carvão e às temperaturas de 750 e 900 °C foram ensaiadas apenas três granulometrias. Em todos os ensaios foi utilizada uma velocidade de fluidização de  $2 \times U_{mf}$  e a massa de carvão em cada carga foi sempre de 4 gramas. A conjugação e variação de cada um destes fatores resultou num total de 52 condições de ensaio diferentes (4 carvões, 7 granulometrias a uma temperatura e 3 granulometrias a duas temperaturas).

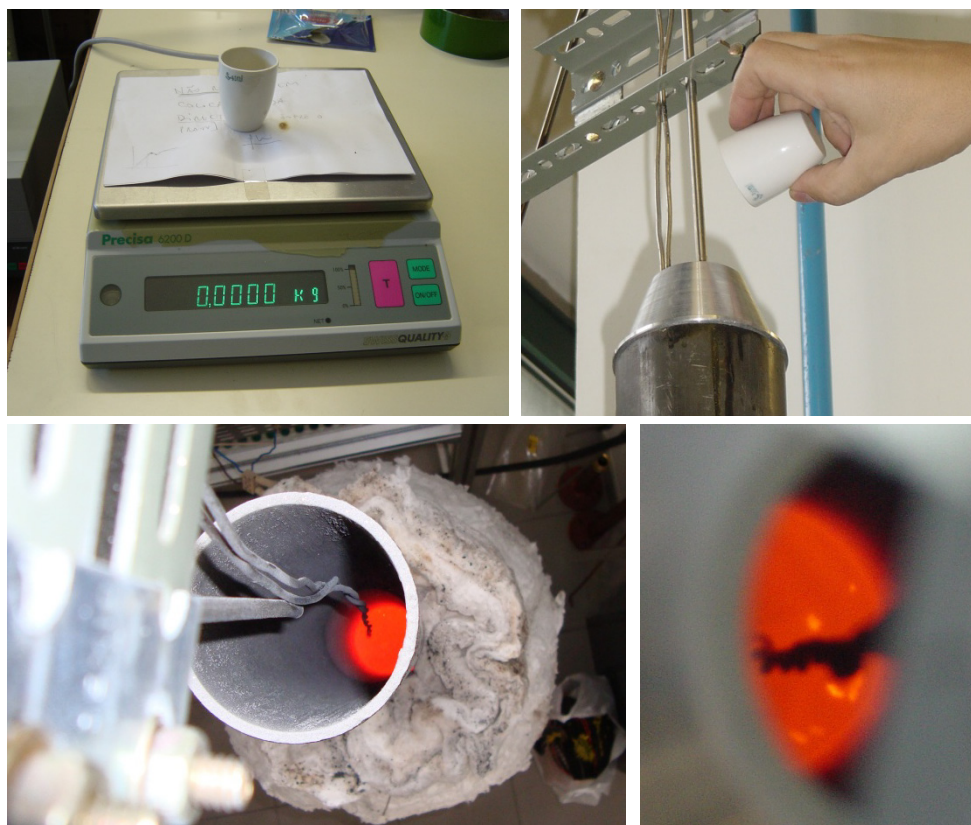
Para aumentar a representatividade e garantir a reprodutibilidade, todos os ensaios foram repetidos. Por norma foram repetidos duas vezes, no entanto, em função da diminuição da quantidade de amostra disponível, alguns ensaios foram repetidos apenas uma vez.

Posteriormente, e na sequência da análise dos primeiros ensaios, verificou-se a necessidade de fazer ensaios complementares a temperaturas intermédias (800 e 875°C) numa espécie de carvão em particular.

O arranque da instalação experimental começava com o ligar da alimentação do analisador, do tiristor e do controlador PID, seguindo-se o ajuste do *set-point* para a temperatura desejada no leito. Enquanto o analisador e o leito aqueciam era verificado o nível de água no manómetro diferencial e ligava-se o transdutor de pressão; o sistema de aquisição e respetivo programa eram iniciados; através da válvula de agulha e com base na pressão diferencial medida na placa orifício, ajustava-se o caudal de ar de fluidização correspondente à temperatura do leito; procedia-se a uma inspeção visual dos filtros; a água do circuito de arrefecimento era aberta. Uma vez terminado o período de aquecimento do analisador, este era calibrado através de uma mistura calibrada de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> e a afinação do divisor de tensão era verificada. Ligava-se, então, a bomba de vácuo para que os gases captados à saída do leito fossem encaminhados ao analisador.

Quando a temperatura do leito se encontrasse estabilizada a instalação estava pronta para iniciar um ensaio de queima. Era criado um novo ficheiro para armazenar os dados do ensaio e iniciava-se a aquisição de dados. Uma carga de partículas de carvão previamente preparada era então introduzida, de uma só vez, pela abertura superior do leito fluidizado. A evolução da queima podia ser acompanhada, quer no monitor do computador pela representação gráfica das variáveis adquiridas, quer num espelho

localizado sobre a abertura do leito. Dava-se por terminado o ensaio quando a concentração de  $\text{CO}_2$  registada pelo analisador estabilizasse num valor correspondente à composição atmosférica. Para iniciar um novo ensaio procedia-se à verificação da estabilidade da temperatura do leito e do caudal do ar de fluidização antes de recommençar o procedimento descrito.



**Figura 3.13 – Procedimento de ensaio: pesagem da carga; lançamento da carga; ensaio em curso; as partículas de carvão que ficam mais brilhantes quando se aproximam da superfície do leito fluidizado borbulhante.**

A mudança de uma temperatura de ensaio para outra era efetuada atuando sobre o controlador PID e ajustando o caudal de ar para se obter a velocidade de fluidização correspondente à nova temperatura do leito. Depois de algum tempo de espera a temperatura estabilizava e recommençavam-se os ensaios.

Nos ensaios à temperatura de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  foi necessário um cuidado especial no decurso do processo de estabilização, para evitar que a temperatura do leito subisse muito acima desse valor. Tal cuidado deveu-se ao facto de se ter observado que o leito tinha tendência para aglomerar a temperaturas próximas dos  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

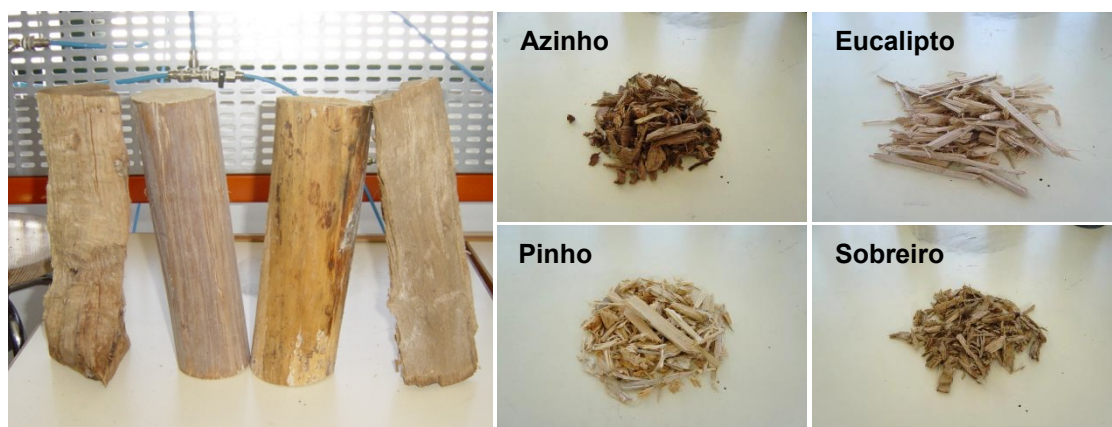
Uma vez terminados os ensaios para uma determinada espécie de carvão e antes de iniciar com uma nova espécie, a areia era substituída por areia limpa.

A ocorrência, durante um ensaio, de qualquer anomalia nas grandezas controladas, como a pressão da linha de alimentação, a temperatura do leito ou o caudal de ar, levou à rejeição desse ensaio e à sua repetição. Anomalias nos resultados dos ensaios produziram as mesmas consequências. São exemplos ensaios onde ocorreram taxas de recuperação de carbono demasiado altas (superiores a 100%) ou demasiado baixas (inferiores a 90%). No primeiro caso detetou-se que tal se deveu a uma fuga na linha de alimentação de ar e a segunda situação deveu-se a um excesso do caudal aspirado pela bomba de vácuo que provocou a mistura de ar atmosférico com os gases resultantes da queima.

## 4 PREPARAÇÃO DOS CARVÕES VEGETAIS

Foram selecionadas quatro espécies vegetais comuns na floresta nacional e particularmente na região de Viseu: azinho (*Quercus ilex*), eucalipto (*Eucalyptus globulus*), pinho (*Pinus pinaster*) e sobreiro (*Quercus suber*). As madeiras foram recolhidas junto de produtores florestais e de particulares, já secas e na forma de troncos cortados. Estes tinham diâmetros entre os 10 cm (no caso do pinho e eucalipto) e os 30 cm (no caso do azinho e do sobreiro).

Os troncos foram descascados e posteriormente foram triturados numa trituradora Votecs EZ6/1 obtendo-se o resultado que a Figura 4.1 ilustra.



**Figura 4.1 – Imagens das madeiras antes e depois de trituradas. Da esquerda para a direita: azinho, eucalipto, pinho e sobreiro.**

A madeira triturada foi sujeita a um processo de pirólise por forma a obter-se o carvão vegetal pretendido.

O processo denominado pirólise consiste em sujeitar a madeira a uma temperatura elevada ( $>270\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) na ausência, ou na presença de quantidades controladas, de oxigénio atmosférico. Durante a pirólise a madeira sofre uma decomposição térmica separando-se o carbono das substâncias ditas voláteis. Deste modo obtém-se o carvão

vegetal que é composto essencialmente pelo carbono fixo, por cinzas e por matérias voláteis residuais (Antal e Grønli (2003); C Syred et al. (2006).

Neste trabalho a pirólise da madeira foi efetuada colocando amostras de madeira numa atmosfera de azoto a 850 °C durante um tempo suficiente para permitir a libertação de todos os voláteis.

#### **4.1 Instalação e Procedimentos Experimentais**

---

Para realizar a pirólise foram feitas algumas experiências com uma mufla na qual era injetado azoto. A amostra era colocada dentro de uma caixa de aço e abafada com manta mineral. Depois de atingida a temperatura desejada a caixa era introduzida na mufla onde permanecia um tempo predeterminado. Esta opção revelou-se inadequada, principalmente devido às características do dispositivo em causa. Numa primeira fase surgiram problemas devidos à entrada de ar na mufla que permitia que a amostra entrasse em combustão. Por fim, as resistências elétricas sofreram um problema de deterioração pelo facto de estarem expostas aos gases libertados durante a pirólise.

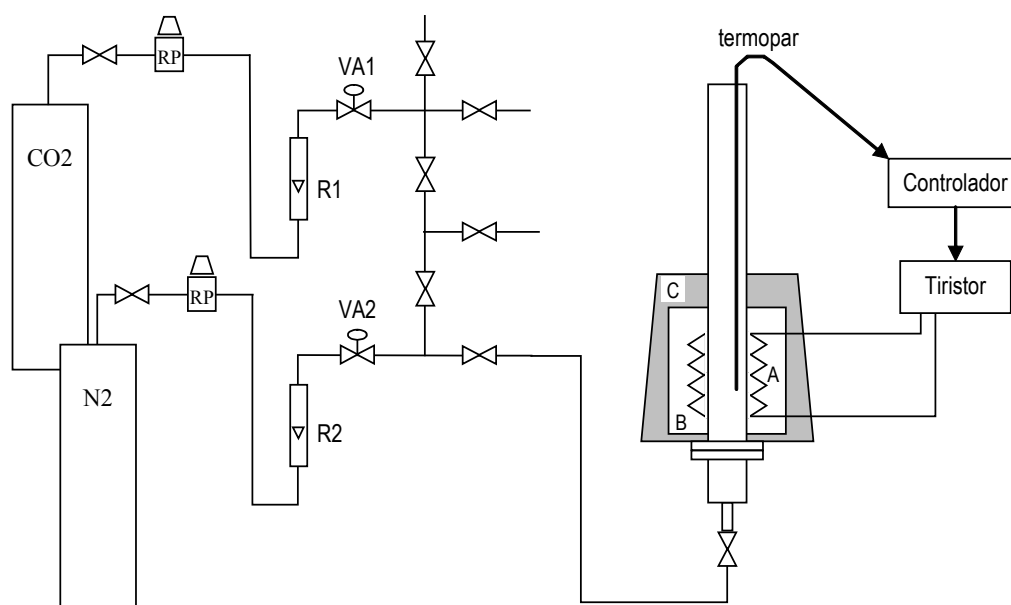
Para solucionar estes problemas optou-se por usar o corpo tubular do leito fluidizado como câmara de carbonização, garantindo-se assim que as resistências elétricas se mantinham fisicamente separadas da amostra e que, por sua vez, esta se encontrava dentro de uma atmosfera de N<sub>2</sub> que impedia a combustão.

A montagem utilizada encontra-se ilustrada na Figura 4.2 e consistiu em alimentar o reator, ainda sem areia, através de uma garrafa de azoto. O tubo que constituía o leito fluidizado tinha, como se referiu anteriormente, um diâmetro interno de 80 mm e era aquecido exteriormente pela resistência elétrica de 10 Ohms (4,84 kW), também já referida no Capítulo 3. A temperatura no interior do reator era monitorizada e controlada, por forma a se manter dentro do valor desejado, por meio de um termopar de tipo K ligado a um controlador PID que acionava o tiristor de atuação da resistência.

Tendo em conta a reduzida quantidade de madeira que era possível processar de cada vez, foi utilizado um método que possibilitou a carbonização da madeira através de uma série de cargas sucessivas e assim diminuiu o tempo demorado por este processo. Para tal, foi construído um conjunto de copos cilíndricos em aço (Ø7,9×25cm) e um



sistema que permitia suspendê-los dentro do tubo do reator de leito fluidizado. Foi também utilizada uma câmara de arrefecimento que consistia numa caixa de aço (30×30×40cm) com tampa, onde também era injetado azoto e que servia para efetuar um arrefecimento rápido do carvão vegetal resultante do processo de pirólise.



**Figura 4.2 – Esquema da instalação para carbonizar a madeira triturada. (A – resistência elétrica; B – blocos refratários; C – isolamento térmico)**

Cada amostra de madeira era colocada dentro do copo e tapada com lã mineral. No interior do copo ainda era inserido um termopar adicional para monitorizar a temperatura da amostra. Uma vez atingida a temperatura desejada dentro do reator e regulado o caudal de azoto necessário, o copo com a amostra era introduzido pela abertura superior e deixado suspenso dentro do tubo do reator de leito fluidizado o tempo suficiente para se completar a pirólise. Quando o processo terminava o copo era puxado para fora e rapidamente introduzido na câmara de arrefecimento, permitindo assim dar início imediato à carbonização de uma nova amostra.

Na Figura 4.4 é apresentada uma representação gráfica da evolução da temperatura de duas amostras, uma de azinho e outra de pinho, durante o processo de carbonização e na Figura 4.5 pode observar-se o aspeto dos quatro carvões obtidos no final de todo o processo. Estes, para evitar o contacto com o ar atmosférico, foram acondicionados em caixas herméticas.

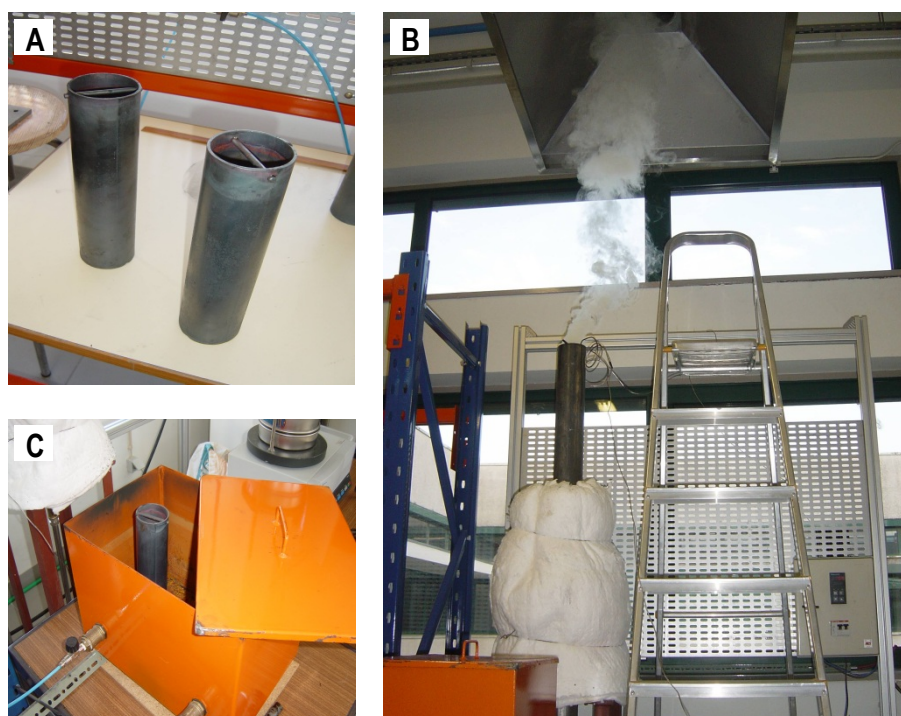


Figura 4.3 – Imagens da instalação utilizada para carbonizar a madeira triturada. (A – copo cilíndrico; B – durante a carbonização de uma amostra; C – recipiente para arrefecimento)

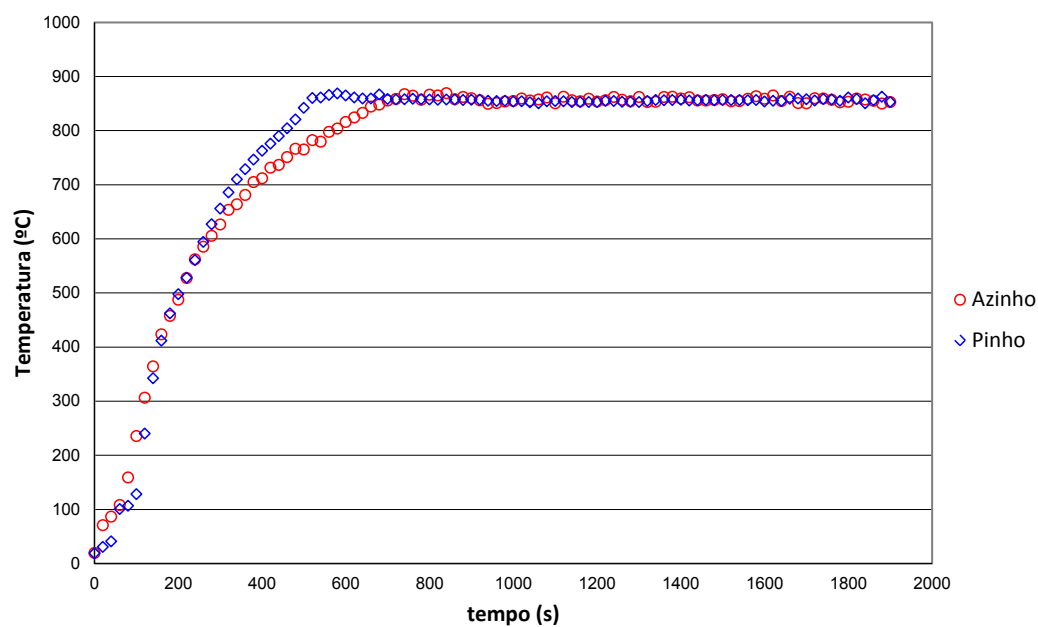


Figura 4.4 – Evolução da temperatura de amostras de azinho e de pinho durante o processo de carbonização.

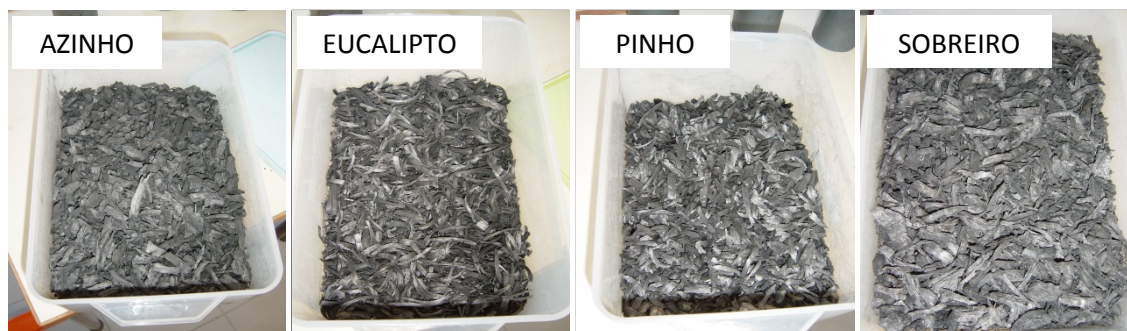


Figura 4.5 – Imagens dos carvões obtidos após o processo de pirólise.

## 4.2 Preparação das Amostras de Carvão

Uma vez obtidos os carvões, estes foram moídos e peneirados por forma a serem obtidas amostras caracterizadas pelo diâmetro médio das suas partículas.

A moagem foi feita manualmente num almofariz, para peneirar foi selecionado um conjunto de peneiros da norma ASTM e utilizado um dispositivo vibratório da marca *Retsch* modelo *AS200*. Foram selecionados oito peneiros, com dimensões da malha desde os 1,18 mm até aos 4,0 mm, o que permitiu obter um total de sete amostras com diâmetros médios diferentes para cada carvão.

Tabela 4.1 – Peneiros utilizados (norma ASTM) e diâmetros médios das partículas de carvão.

Peneiros (mm)	Diâmetro médio (mm)
1,18 - 1,40	1,29
1,40 - 1,70	1,55
1,70 - 2,00	1,85
2,00 - 2,36	2,18
2,36 - 2,80	2,58
2,80 - 3,35	3,08
3,35 - 4,00	3,68

Os peneiros foram empilhados sobre o agitador de modo que as dimensões da malha fossem aumentando de baixo para cima. No peneiro superior era despejada uma massa

de carvão moído de maneira que o peneiro não ficasse sobrecarregado, isto é, que fosse observável a movimentação das partículas. O agitador de peneiros foi programado para um tempo mínimo de peneiração de cinco minutos com uma amplitude de vibração de 1,5 mm. No final desse tempo cada peneiro era despejado, escovado e a respectiva massa de carvão, depois de pesada, era recolocada no mesmo peneiro para nova peneiração. Este procedimento era repetido tantas vezes quantas as necessárias para que a massa em cada peneiro estabilizasse.

Para as pesagens recorreu-se a uma balança da marca *Precisa* modelo 6200D.

Na Figura 4.6 pode-se observar o dispositivo vibratório com os peneiros empilhados e as sete amostras resultantes do processo de peneiração do carvão de azinho. A Figura 4.7 ilustra a armazenagem das vinte e oito amostras resultantes da peneiração dos quatro carvões em estudo.

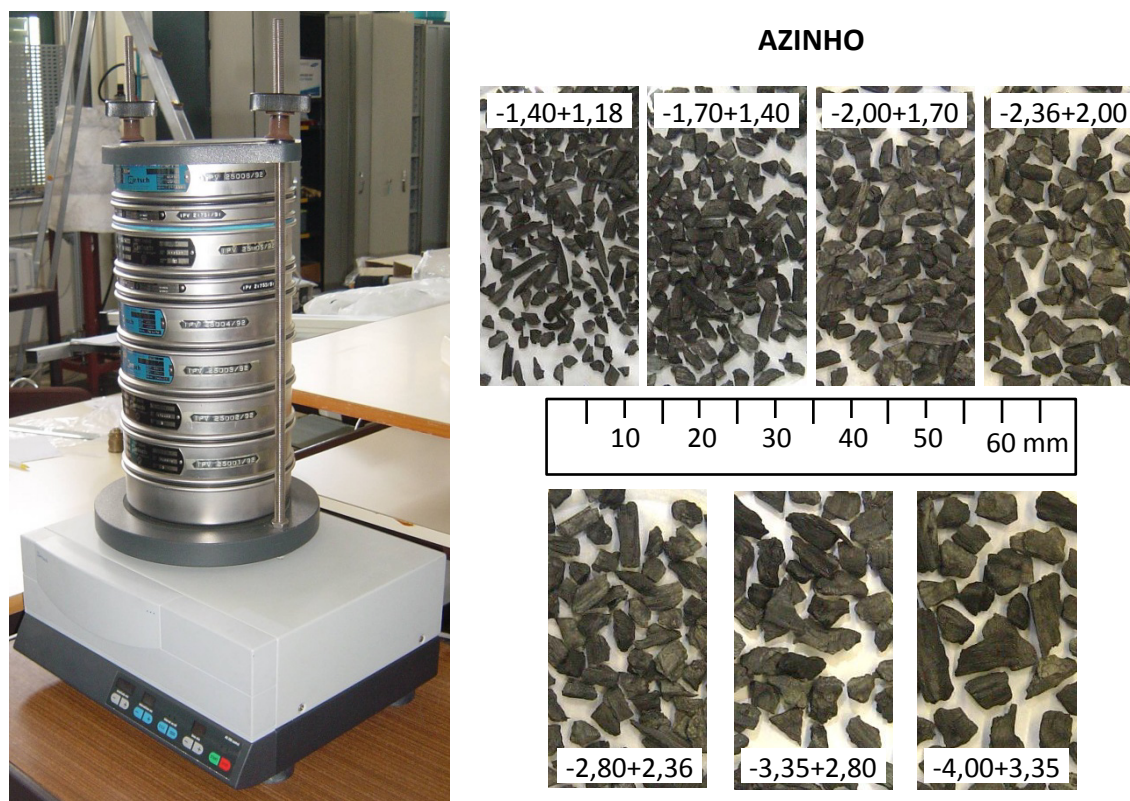


Figura 4.6 – Imagens dos peneiros, do agitador de peneiros e do carvão já peneirado. As imagens referem-se ao carvão de azinho e todas as unidades encontram-se em milímetros (mm).





**Figura 4.7 – Conjunto total das amostras obtidas após a peneiração.**

### 4.3 Análises aos Carvões

Os carvões em estudo foram analisados no sentido de se conhecerem algumas das suas características físico-químicas. Os resultados dessas análises são apresentados em detalhe no Anexo A e resumidamente na Tabela 4.2.

A massa específica foi determinada pelo Departamento de Química da FEUP por recurso ao método do porosímetro de mercúrio. Por sua vez, a análise imediata foi realizada pelo INETI que atualmente é designado por LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia.

**Tabela 4.2 – Resumo dos resultados das análises aos carvões.**

		Azinho	Eucalipto	Pinho	Sobreiro
Carbono fixo	% (m/m)	79,1	88,0	91,3	84,5
Massa específica	g/cm <sup>3</sup>	0,7798	0,6785	0,9031	0,5658

A realização de análises elementares aos carvões foi equacionada, mas à semelhança de outros autores não se considerou necessária para o estudo da cinética da combustão

dos carvões. Este é um procedimento que segue o exemplo de Ross e Davidson (1982), La Nauze e Jung (1983), Pinho e Guedes de Carvalho (1984), Leung e Wang (1998), Marbán et al. (1998), Russell et al. (1998), Ramos et al. (2011), Rangel e Pinho (2011), entre outros.

Alguns autores apresentam a análise elementar dos carvões, no entanto não utilizam esses resultados ou não clarificam a utilidade deles para os trabalhos em causa. São exemplos disso Brunello et al. (1996), Adánez et al. (2001), Dennis et al. (2005), Sutcu e Piskin (2009), entre outros.

Na verdade, a aplicação da generalidade dos modelos de queima de carvão, na ótica da queima do resíduo sólido carbonoso, apenas necessita dos resultados da análise imediata. Para reforçar esta afirmação podem referir-se os trabalhos de Kulah et al. (2010) e de Biyikoğlu e Sivrioğlu (2001) nos quais se verifica que a modelação matemática da queima do resíduo sólido carbonoso só necessita do conhecimento do carbono fixo. Numa análise mais extensa da queima de biomassa lenhosa o conhecimento da análise elementar do combustível será fundamental, mas para a fase da combustão aqui considerada, que corresponde à queima do resíduo sólido carbonoso, tal não é necessário.

## 5 RESULTADOS DA QUEIMA DE CARGAS DE CARVÃO

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados dos ensaios de queima de cargas de cada um dos carvões vegetais anteriormente referidos: azinho (*Quercus ilex*), eucalipto (*Eucalyptus globulus*), pinho (*Pinus pinaster*) e sobreiro (*Quercus suber*).

Como foi referido no Capítulo 3, os ensaios consistiram em lançar cargas de carvão, com 4 gramas de massa, para o interior do leito fluidizado que se encontrava pré-aquecido a uma determinada temperatura. Para a fluidização do leito foi utilizado ar com uma velocidade de  $2 \times U_{mf}$ . Foram realizados ensaios com três temperaturas do leito e sete granulometrias de carvão diferentes, conforme indicado na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1 – Temperaturas do leito e granulometrias dos carvões ensaiadas.**

Temperatura do leito ( $T_L$ )	Diâmetro médio das partículas de carvão (mm)						
	1,29	1,55	1,85	2,18	2,58	3,08	3,68
750 °C		◇		◇		◇	
850 °C	◇	◇	◇	◇	◇	◇	◇
900 °C		◇		◇		◇	

As referidas temperaturas do leito são designadas por temperaturas nominais e dizem respeito à temperatura inicial do leito fluidizado antes do carvão lhe ser introduzido. Dado o carácter exotérmico da reação de queima e o inevitável atraso de resposta do controlador PID, a temperatura efetiva do leito não se mantinha constante ao longo dos ensaios podendo inicialmente descer por efeito da massa mais fria da carga, subindo posteriormente acima do valor nominal e tendendo para esse valor à medida que os ensaios se aproximavam do fim.

### 5.1 Fração Volúmica de CO<sub>2</sub> nos Gases de Resultantes da Queima

---

Com vista à determinação dos parâmetros controladores da reação de combustão, foi registada, ao longo do tempo, a evolução da concentração do CO<sub>2</sub> nos gases resultantes da queima.

A evolução da fração volúmica de CO<sub>2</sub> ao longo do tempo foi registada com intervalos de um segundo em todos os ensaios. Na Figura 5.1 representam-se graficamente algumas das curvas da evolução do CO<sub>2</sub> obtidas em alguns dos ensaios. Esta figura pretende apenas ilustrar o aspeto comum destas curvas e por isso representa-se apenas um conjunto de ensaios para cada temperatura e para três das quatro espécies de carvão testadas. Salienta-se ainda que, para aligeirar os gráficos, se excluíram todas as repetições dos ensaios e que apenas 20 % dos pontos registados em cada ensaio se encontram ilustrados.

Observa-se nesta figura que as curvas têm todas um aspeto semelhante independentemente da espécie de carvão, da granulometria ou mesmo da temperatura. Os parâmetros que variam de um ensaio para o outro são o valor máximo registado da concentração de CO<sub>2</sub> e o tempo que leva para esse valor se reduzir ao valor residual atmosférico.

Das Figuras 5.1 e 5.2 pode-se concluir que as curvas da evolução do CO<sub>2</sub> dependem essencialmente da temperatura e do tamanho das partículas. Quanto maior é o tamanho das partículas menor é o valor máximo da percentagem de CO<sub>2</sub> atingido e mais tempo demora a queima. Por outro lado, observa-se que quanto maior é a temperatura do leito, maior é o valor máximo da percentagem de CO<sub>2</sub> atingido. Esta dependência era esperada, pois a um maior tamanho das partículas corresponde um menor número de partículas que compõem a carga e consequentemente uma menor área de superfície disponível para a reação, o que leva a uma menor taxa de reação. Por outro lado, a temperatura tem uma influência direta na taxa de reação o que justifica a variação da fração volúmica de CO<sub>2</sub> nos gases de saída.



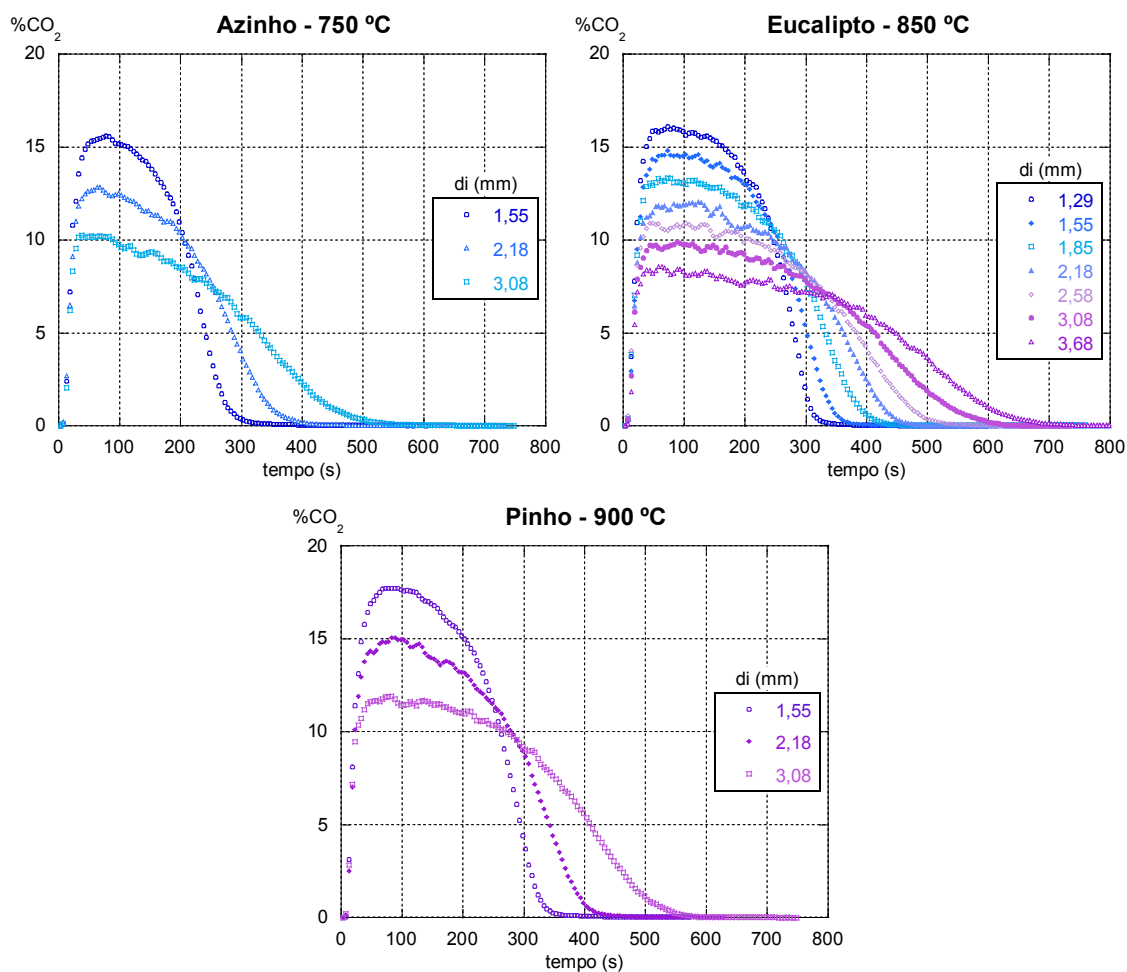


Figura 5.1 – Evolução da fração volúmica de  $\text{CO}_2$  registada durante alguns dos ensaios de azinho a 750 °C, eucalipto a 850 °C e pinho a 900 °C.

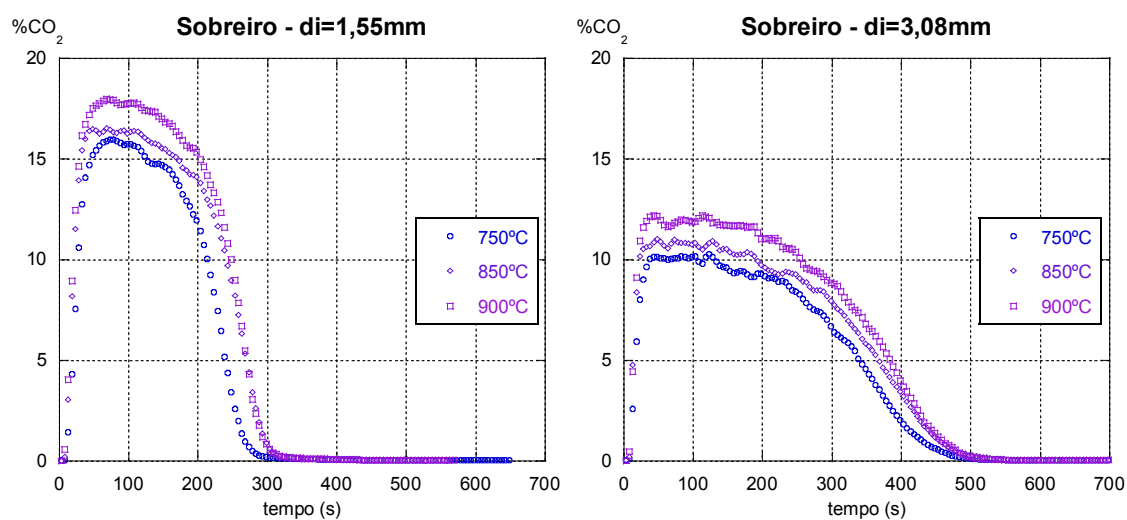


Figura 5.2 – Efeito da temperatura sobre a evolução da fração volúmica de  $\text{CO}_2$ . Ensaios realizados com carvão de sobreiro, diâmetros médios das partículas: 1,55 e 3,08 mm.

## 5.2 Taxa de Recuperação de Carbono

A taxa de recuperação de carbono corresponde à percentagem do carbono presente na carga de carvão introduzida no leito e que foi captada nos gases resultantes da queima. O seu valor é obtido pela razão entre a massa de carbono transportada pelos gases, que é dada pela integração da curva do  $\text{CO}_2$ , e a massa de carbono fixo existente inicialmente na carga de carvão. Tendo em conta que essa razão representa, em cada instante da queima, a fração da carga inicial que foi queimada, então a taxa de recuperação de carbono corresponde ao valor da fração queimada no final da reação.

De acordo como modelo de queima exposto no Capítulo 2 e adotado neste trabalho, todo o carbono fixo queima a  $\text{CO}_2$  devendo por isso a taxa de recuperação situar-se, teoricamente, nos 100 %. A obtenção de taxas de recuperação próximas desse valor é da maior importância para a validação de um ensaio e possibilitar a aplicação do referido modelo.

Nesse sentido, tal como foi referido no Capítulo 3, foi instalado um funil invertido no topo do leito fluidizado. O uso desse funil garante uma boa captação do  $\text{CO}_2$  evitando a influência de fatores como a diluição dos gases com ar atmosférico e a variação da concentração de  $\text{CO}_2$  dependendo da posição da sonda de captação.

**Tabela 5.2 – Taxas de recuperação de carbono (em %) obtidas em cada ensaio.**

Azinho													
T <sub>L</sub> (°C)	750			850							900		
d <sub>i</sub> (mm)	1,55	2,18	3,08	1,29	1,55	1,85	2,18	2,58	3,08	3,68	1,55	2,18	3,08
Ensaio 1	96,0	95,2	94,5	93,0	94,4	95,5	93,6	93,1	94,9	91,6	96,0	95,6	94,5
Ensaio 2	95,1	94,9	95,0	93,8	95,0	94,9	92,0	94,1	94,6	92,8	95,2	95,1	94,9
Ensaio 3	94,8	95,3	95,4	95,2	95,2	95,0	92,9	94,0	93,9	91,9			94,2
Eucalipto													
T <sub>L</sub> (°C)	750			850							900		
d <sub>i</sub> (mm)	1,55	2,18	3,08	1,29	1,55	1,85	2,18	2,58	3,08	3,68	1,55	2,18	3,08
Ensaio 1	95,5	94,6	96,1	94,8	94,2	94,5	94,8	95,9	95,4	93,7	95,3	94,3	95,6
Ensaio 2	94,7	95,6	96,3	94,9	95,5	95,4	94,7	95,4	95,8	95,1	95,9	94,6	96,0
Ensaio 3				94,0	95,4	95,9	94,2	95,0	96,0	94,5			

Pinho													
$T_L$ (°C)	750				850						900		
$d_i$ (mm)	1,55	2,18	3,08	1,29	1,55	1,85	2,18	2,58	3,08	3,68	1,55	2,18	3,08
Ensaio 1	93,1	92,5	93,1	90,6	91,0	94,2	93,2	93,5	92,3	91,9	92,6	91,8	92,9
Ensaio 2	92,9	93,0	93,7	91,2	91,5	94,2	92,8	96,2	92,8	93,3	92,5	92,4	91,6
Ensaio 3			94,7	90,9	90,8	94,4	93,5	94,9	91,3	93,2			

Sobreiro													
$T_L$ (°C)	750				850						900		
$d_i$ (mm)	1,55	2,18	3,08	1,29	1,55	1,85	2,18	2,58	3,08	3,68	1,55	2,18	3,08
Ensaio 1	93,4	94,5	95,4	95,1	94,3	94,0	94,0	95,8	95,3	95,0	94,8	95,5	95,6
Ensaio 2	92,8	94,4	96,6	95,0	94,9	94,8	96,0	94,2	95,1	94,7	93,9	95,6	95,5
Ensaio 3	95,9	95,0	94,6	95,6	94,8	94,5	95,1	94,7	96,0	93,9			95,0

Em todos os ensaios realizados a taxa de recuperação de carbono foi superior a 90 % e situou-se geralmente próxima dos 95 %. Tal pode ser verificado na Tabela 5.2 onde se encontram listadas as taxas de recuperação de carbono de todos os ensaios realizados.

A presença de monóxido de carbono (CO) nos gases resultantes da queima não foi considerada para a determinação da taxa de recuperação de carbono. Estudos anteriores em condições semelhantes (Moreira, 2007) apontam para quantidades de CO insignificantes e que correspondem a taxas de recuperação de carbono inferiores a 2 %.

### 5.3 Resistência Global da Reação

Do exposto no Capítulo 2 é de esperar que a evolução da resistência global ( $1/K$ ) com o diâmetro das partículas ( $d$ ) siga uma tendência linear cujo declive depende do número de Sherwood ( $Sh$ ) e cuja ordenada na origem depende da constante superficial da taxa da reação ( $k_c$ ). Essa linha poderá ter declive e ordenada na origem positivos ou nulos. O declive será positivo no caso da reação ser controlada pela difusão e será nulo no caso da reação ser controlada apenas pela cinética da reação.

A resistência global da reação foi determinada para cada instante de cada ensaio pelo processo descrito no Capítulo 2. Os resultados encontram-se graficamente

representados nas Figuras 5.3 a 5.6. Devido ao grande número de pontos que caracterizam cada ensaio e para não sobrecarregar as figuras, representam-se apenas dois ensaios de cada tamanho de partícula de carvão e apenas 20 % dos pontos de cada ensaio. Nessas figuras são ainda ignorados as pontas iniciais e finais dos ensaios, com valores de  $1/K$  superiores a 50 s/m, pois de outro modo não seria possível observar a verdadeira forma das curvas. Ainda assim, a faixa de dados representada corresponde, em todos os casos, a mais de 95 % dos pontos do ensaio.

Nessas figuras pode-se observar que as curvas da evolução de  $1/K$  em função de  $d$  apresentam uma configuração diferente do teoricamente esperado. As curvas apresentam uma configuração em forma de “U”.

Seguindo a evolução das curvas no sentido em que a reação se desenvolve, ou seja, no sentido da diminuição do tamanho das partículas (da direita para a esquerda), verifica-se que  $1/K$  começa por diminuir rapidamente seguindo-se, na base do “U”, um desenvolvimento aproximadamente linear e, no final da reação,  $1/K$  volta a subir acentuadamente. Esta evolução em “U” é a forma típica das curvas de  $1/K$  em função de  $d$  que dizem respeito a ensaios de queima de cargas de carvão. Pode-se encontrar essa mesma forma nos trabalhos de Ross e Davidson (1981), Pinho (1984), La Nauze et al. (1984), Marques (2007) e Moreira (2007).

A explicação para as curvas não apresentarem uma configuração puramente linear está relacionada com a ocorrência de fenómenos que promovem a variação brusca da área superficial total da reação e com o regime transiente de aquecimento das partículas. No início, quando a carga é introduzida no leito aquecido, as partículas sofrem um choque térmico que provoca um fenómeno de fragmentação. Esse súbito aumento de temperatura gera tensões térmicas na estrutura das partículas e promove o aumento da pressão interna. Esse fenómeno é perceptível pelo crepitar que se ouve aquando do lançamento das cargas e provoca a divisão das partículas em outras de menor tamanho, o que corresponde a um aumento efetivo da área superficial de reação. Por outro lado, nos instantes iniciais da queima as partículas encontram-se num processo de aumento da sua própria temperatura, motivado tanto pela condução e convecção do leito como pela reação exotérmica à superfície. Por isso a taxa da reação é inferior ao que seria se as partículas atingissem instantaneamente a temperatura do leito.

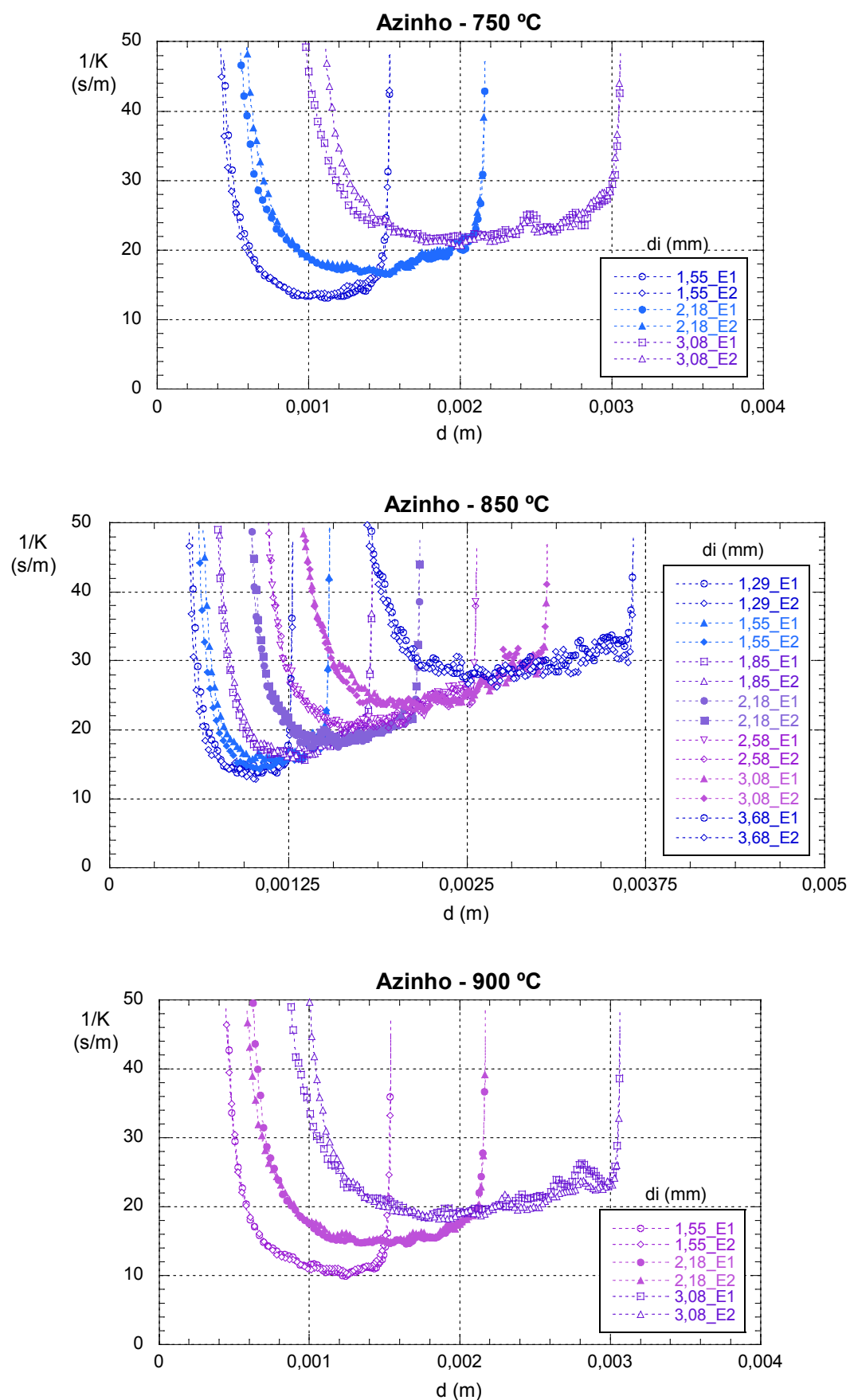


Figura 5.3 – Evolução da resistência global à reação do carvão de azinho, para as temperaturas de 750, 850 e 900 °C.

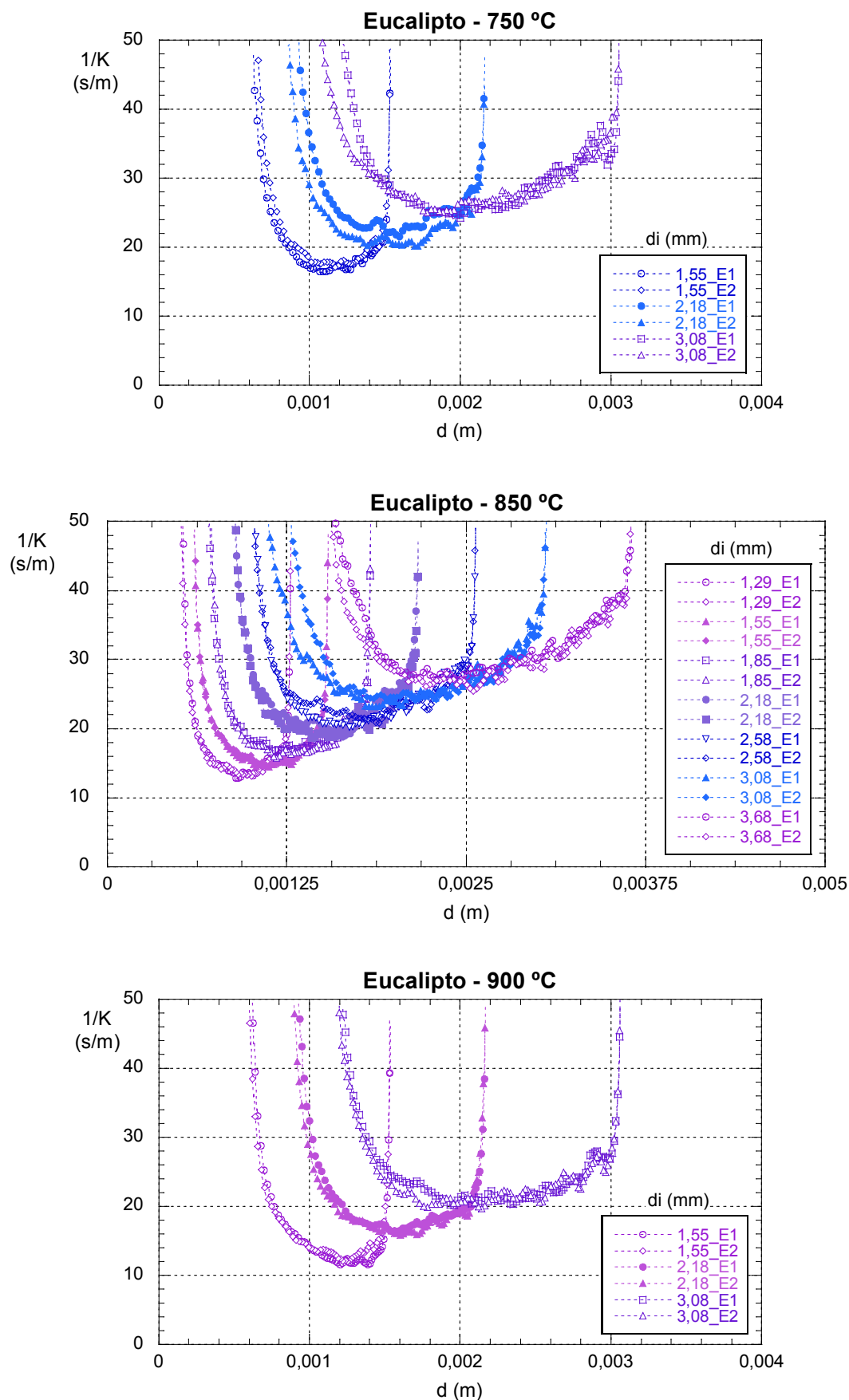


Figura 5.4 – Evolução da resistência global à reação do carvão de eucalipto, para as temperaturas de 750, 850 e 900 °C.

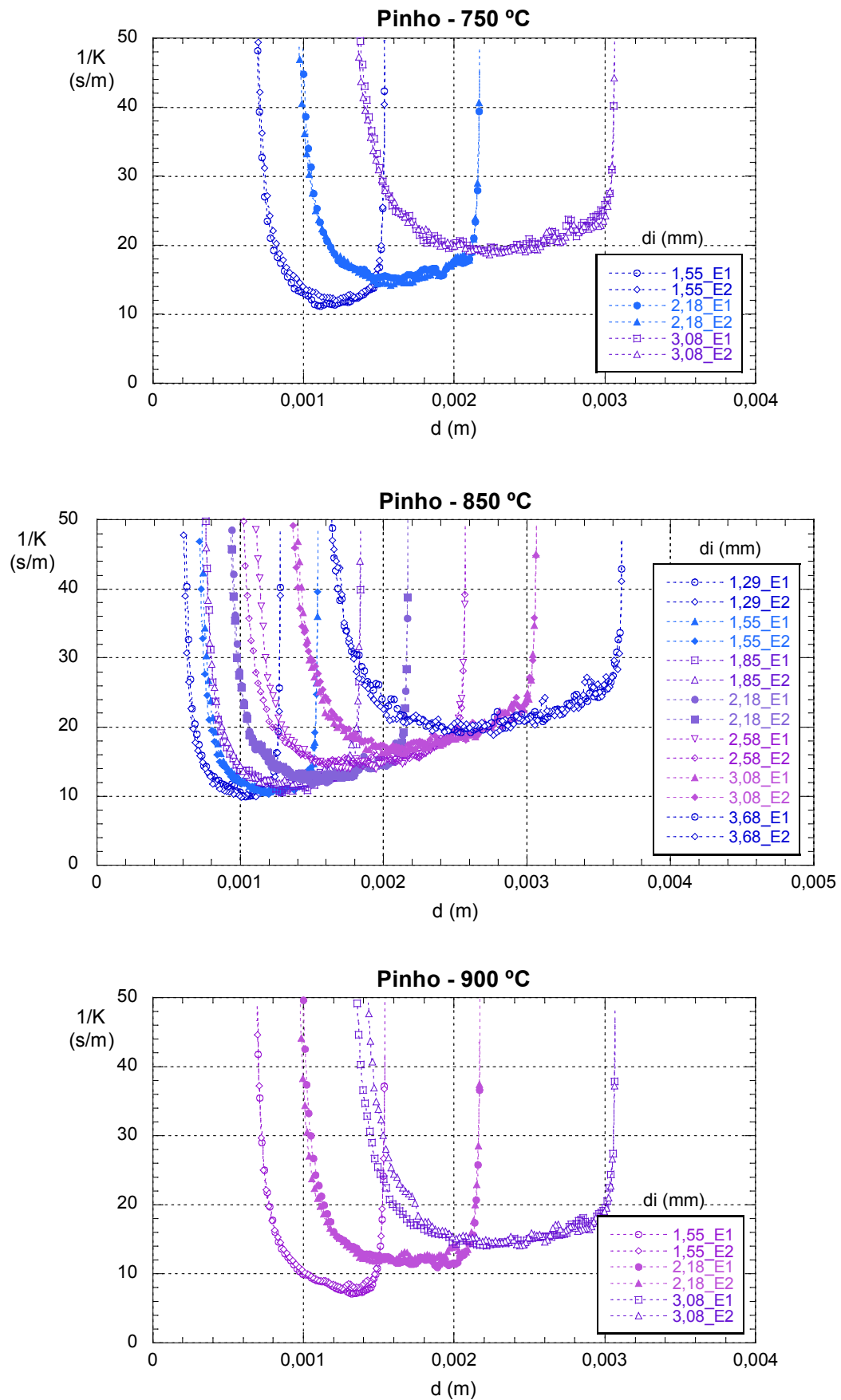


Figura 5.5 – Evolução da resistência global à reação do carvão de pinho, para as temperaturas de 750, 850 e 900 °C.

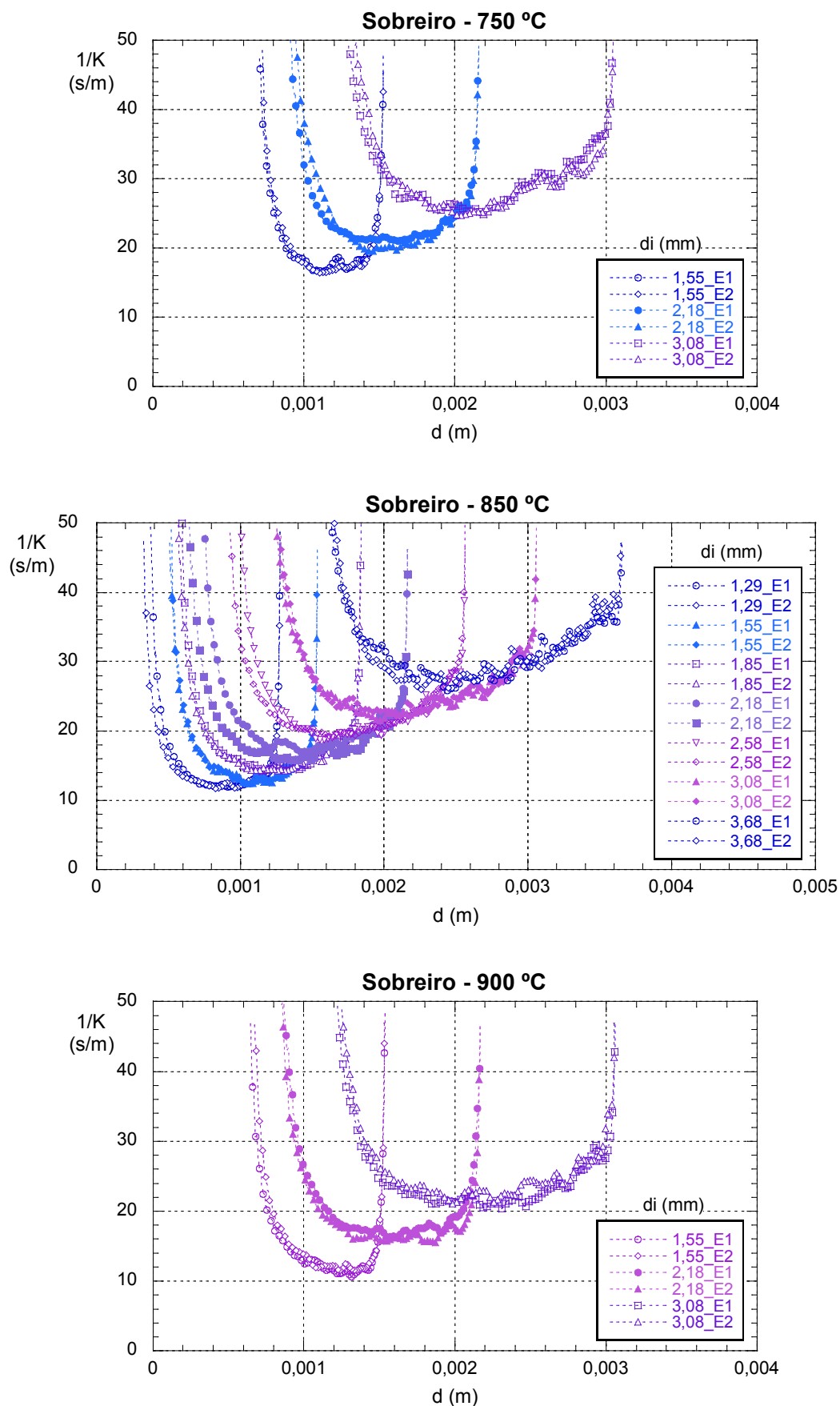


Figura 5.6 – Evolução da resistência global à reação do carvão de sobreiro, para as temperaturas de 750, 850 e 900 °C.



No tratamento dos resultados experimentais, obtidos da evolução da concentração do  $\text{CO}_2$ , assume-se que as partículas atingem instantaneamente a temperatura do leito e que não há fragmentação. Devido à discrepância entre a realidade e o que se assumiu para a temperatura e para o número das partículas constituintes de uma carga, obtêm-se inicialmente elevadas resistências à queima e a consequente descida brutal destas. Estes dois fenómenos, que ocorrem em simultâneo na fase inicial da queima, concorrem para a diminuição da resistência global da reação e correspondem, nas curvas, à parte mais à direita e quase vertical do “U”. A questão da evolução da temperatura das partículas na fase inicial da queima é difícil de despistar a menos que se elimine esta parte inicial da curva da resistência global da queima, opção que adiante se tomará. Quanto à influência da fragmentação inicial ou fragmentação primária, o seu efeito será avaliado mais à frente neste trabalho onde se procederá à quantificação do fenómeno por recurso a ensaios com paragem da queima.

A reação numa partícula cessa quando todo o carbono for consumido. O momento em que isso ocorre não é o mesmo para todas as partículas devido às diferentes formas iniciais das partículas, que nunca são perfeitamente esféricas, e ainda devido aos diferentes tamanhos originados pela fragmentação, quando este fenómeno ocorre. As partículas mais pequenas são consumidas primeiro e por isso, na fase final da queima, o número de partículas de carvão presentes no leito vai diminuindo progressivamente tendo como consequência a diminuição da área superficial da reação. Se a diminuição do número de partículas nesta fase final da queima não for devidamente contabilizado, obtém-se um resultado aparente de aumento da resistência à combustão (Pinho, 2006). Tal explica o aumento da resistência global da reação que corresponde, nas curvas, à linha quase vertical do lado esquerdo do “U”.

O tratamento que foi dado aos resultados experimentais, e que conduziu à obtenção das referidas curvas, parte do pressuposto que se está a queimar um determinado número de partículas com um determinado tamanho inicial. No entanto, devido à fragmentação, o número e o tamanho das partículas sofrem uma brusca variação logo após a sua introdução no leito fluidizado, o que se traduz numa diminuição do valor de  $1/K$ . O consumo total das partículas no final do ensaio, que começa por aquelas que da fragmentação resultaram de menor tamanho, traduz-se num forte aumento do valor de  $1/K$ . Conclui-se então que, como essas variações de  $1/K$  não são resultado direto da

reação de queima do carbono a  $\text{CO}_2$ , não devem ser consideradas para o estudo da combustão das cargas de carvão. Na verdade, a parte das curvas que corresponde a uma queima em contínuo de um certo número de partículas constante, é a que corresponde à base do “U” e esses são os dados a considerar para determinar os parâmetros que caracterizam a reação.

Deve ter-se em conta, no entanto, que o fenómeno da fragmentação influencia os resultados obtidos, nomeadamente no que diz respeito ao tamanho das partículas. As partículas que são responsáveis pela zona mais suave das curvas são em maior número e têm um diâmetro médio menor do que a carga inicial. Num trabalho que servirá de referência mais à frente, Moreira (2007) estudou a fragmentação de carvão de pinheiro manso (*Pinus pinea*) durante a queima em leito fluidizado. Os seus resultados mostram que a fragmentação primária, a que ocorre nos primeiros instantes da queima, é a que tem maior relevância e que os rácios de fragmentação primária a 750 °C são em média de 1,6. Isto significa que a fragmentação primária aumenta em 60 % o número de partículas relativamente ao que compunha inicialmente a carga.

Ainda assim, este trabalho começará por determinar os dados cinéticos e difusivos das reações de combustão sem considerar o efeito da fragmentação. Este será avaliado posteriormente.

A partir de uma observação geral das Figuras 5.3 a 5.6 pode-se ainda dizer que o carvão de pinho é o que apresenta valores de  $1/K$  mais baixos e os carvões de sobreiro e de eucalipto são os que apresentam valores mais elevados. O desenvolvimento em forma de “U” está presente em todas as espécies de carvão, em todas as temperaturas e em todos os tamanhos de partículas. Em todas as espécies de carvão verifica-se que as curvas se deslocam para valores de menor resistência global à medida que a temperatura aumenta e à medida que o tamanho das partículas diminui. Em todas as curvas, na base do “U”, pode-se observar uma tendência de diminuição suave de  $1/K$  e que, a partir de determinado ponto, começa a subir gradualmente. Esta inversão pode ser explicada pelo gradual desaparecimento das partículas de menor dimensão, resultantes da fragmentação, que vão sendo consumidas.

#### 5.4 Determinação dos Dados Cinéticos e Difusivos – Método 1

Para determinar os dados cinéticos e difusivos que caracterizam as reações houve que selecionar um conjunto de pontos que se encontrasse fora dos períodos iniciais e finais da queima, onde se desenvolvem os fenômenos transitórios anteriormente referidos.

Assim, para cada carvão e temperatura foram selecionados os dados instantâneos de  $1/K$  e  $d$ , correspondentes às frações queimadas de 25, 50 e 75 % de todos os ensaios e de todos os tamanhos de partículas. Determinaram-se os valores médios dos pontos que correspondiam a repetições do mesmo ensaio e representaram-se graficamente. Essas representações encontram-se nas Figuras 5.7 a 5.10 e mostram que, retiradas as anomalias que ocorrem nas extremidades inicial e final da queima das cargas, a relação entre  $1/K$  e  $d$  evolui linearmente de acordo com o postulado pela teoria.

As Figuras 5.7 a 5.10 mostram claramente o desenvolvimento linear dos pontos selecionados. Os pontos relativos à fração queimada de 75 % denotam algum desvio da tendência geral, apresentando valores de  $1/K$  superiores e numa linha de menor declive que os restantes, indiciando que o efeito da fragmentação no tamanho das partículas e o consequente desaparecimento prematuro destas já se faz sentir. Para 25 e 50 % de fração queimada, os pontos parecem seguir a mesma tendência, no entanto, optou-se por usar apenas os pontos relativos a 50 % de fração queimada por, de um modo geral, apresentarem uma menor dispersão e uma melhor correlação com a reta de ajuste.

Da análise das figuras verifica-se, em todos os casos, que a tendência linear tem declive positivo, o que denota a importância dos mecanismos difusivos nas reações. Da comparação entre os diferentes tipos de carvão observa-se que o carvão de eucalipto é o que apresenta maior dispersão dos pontos. Isto poderá estar relacionado com a forma mais irregular das partículas, quando comparadas com as de outros carvões, com as características da madeira ou com uma maior fragmentação. As representações às diferentes temperaturas permitem concluir que, em cada espécie de carvão, a resistência global da reação tende a diminuir para temperaturas mais elevadas. O azinho é a exceção a esta análise, os valores de  $1/K$  aumentam da temperatura de 750 °C para a temperatura de 850 °C e voltam a diminuir para a temperatura de 900 °C. A esta espécie de carvão é dedicado estudo particular no Capítulo 9.

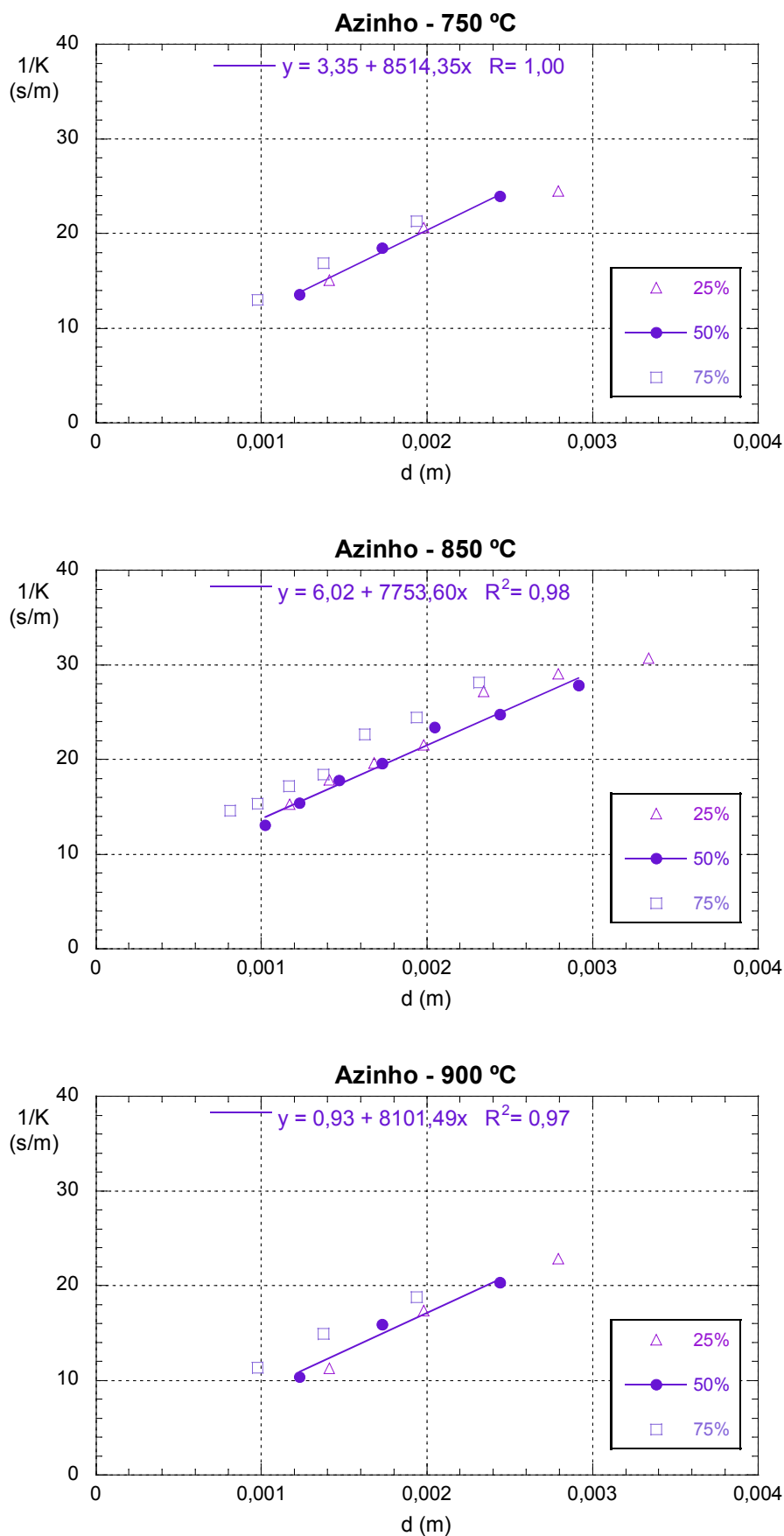


Figura 5.7 – Valores médios de  $1/K$  e  $d$  do carvão de azinho, para frações queimadas de 25, 50 e 75 %, às temperaturas de 750, 850 e 900 °C. Retas de ajuste dos pontos com  $f = 50$  %.

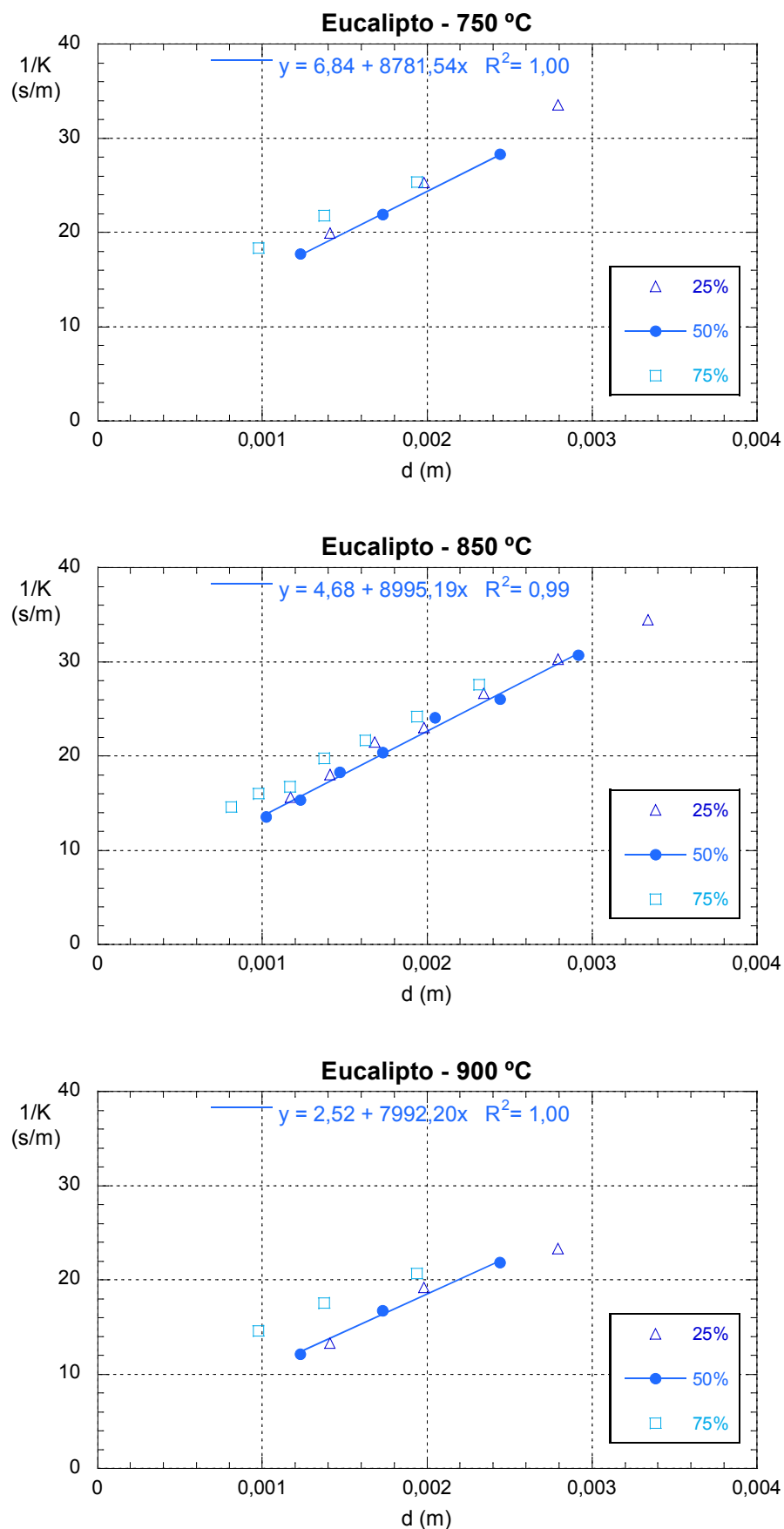


Figura 5.8 – Valores médios de  $1/K$  e  $d$  do carvão de eucalypto, para frações queimadas de 25, 50 e 75 %, às temperaturas de 750, 850 e 900 °C. Retas de ajuste dos pontos com  $f = 50$  %.

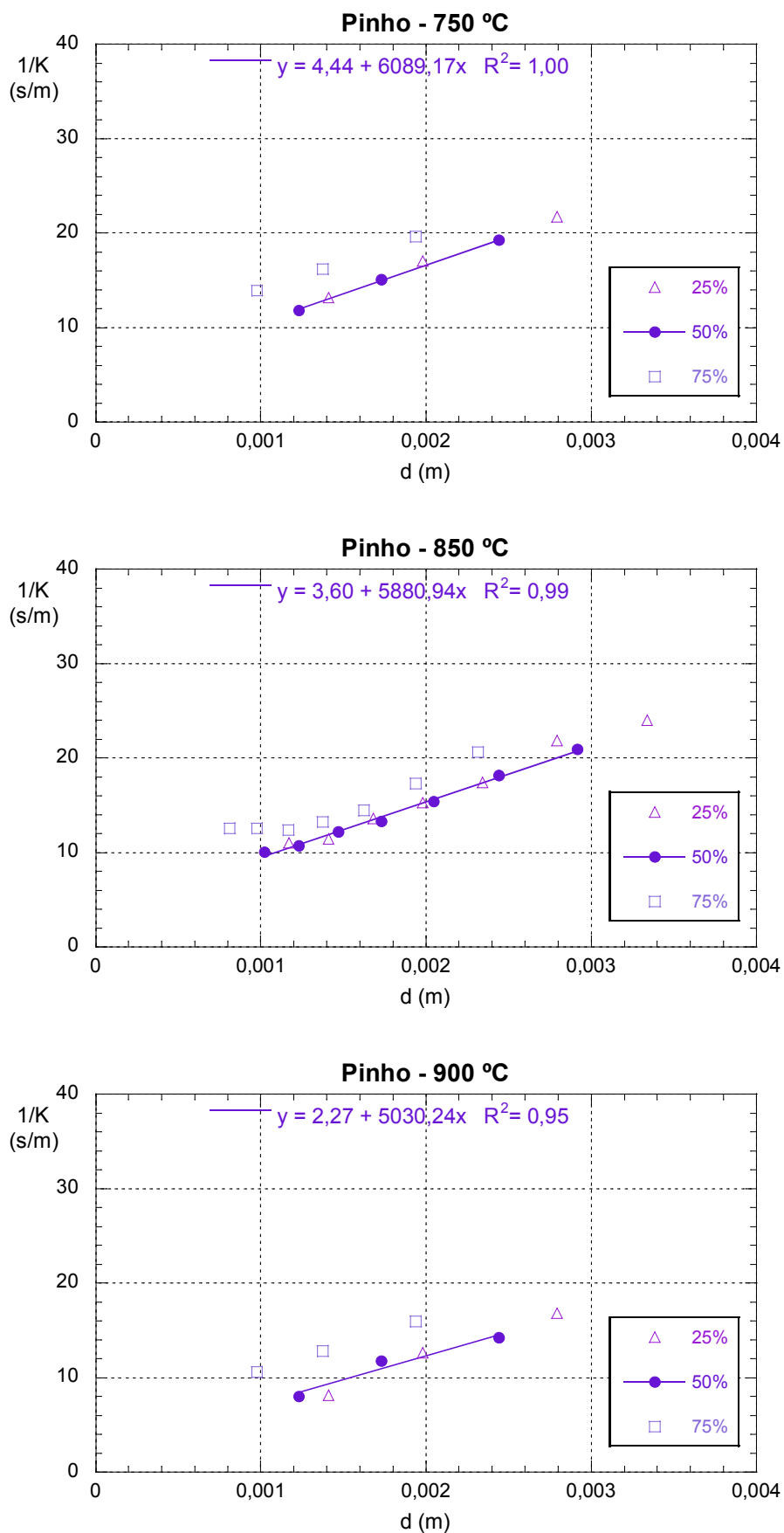


Figura 5.9 – Valores médios de  $1/K$  e  $d$  do carvão de pinho, para frações queimadas de 25, 50 e 75 %, às temperaturas de 750, 850 e 900 °C. Retas de ajuste dos pontos com  $f = 50$  %.

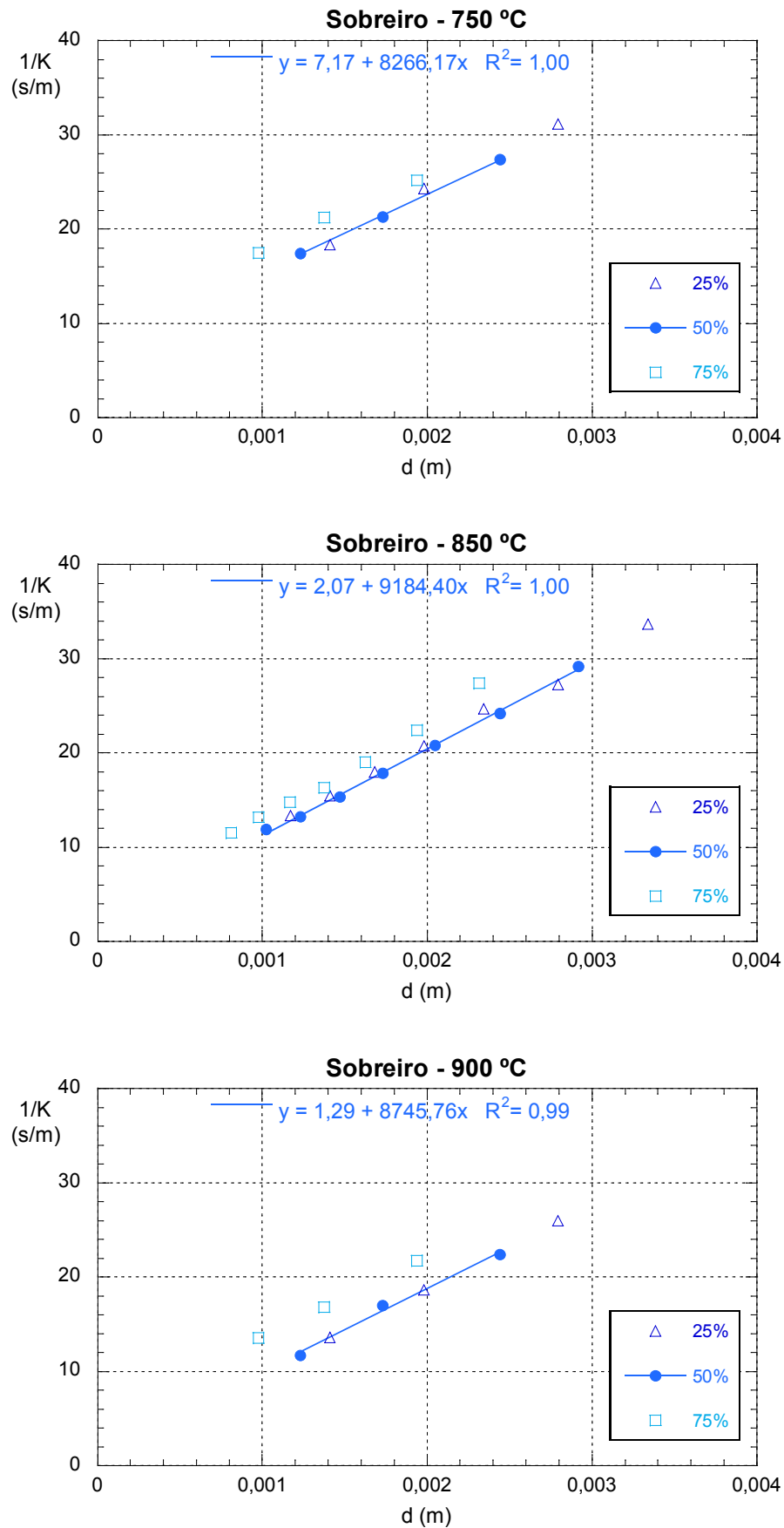


Figura 5.10 – Valores médios de  $1/K$  e  $d$  do carvão de sobreiro, para frações queimadas de 25, 50 e 75 %, às temperaturas de 750, 850 e 900 °C. Retas de ajuste dos pontos com  $f = 50$  %.

A partir dos declives e ordenadas na origem das diferentes linhas de tendência que caracterizam a variação de  $1/K$  com  $d$ , e de acordo com o modelo de queima descrito no Capítulo 2 e adotado neste trabalho, recorreu-se à equação 2.32 para determinar os parâmetros difusivos e cinéticos da reação,  $Sh$  e  $k_c$ . Os resultados encontram-se reunidos na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3 – Dados difusivos e cinéticos,  $Sh$  e  $k_c$ , obtidos a partir das linhas de tendência de  $1/K$  vs  $d$  correspondentes aos pontos com 50 % de fração queimada.**

<i>Carvão</i>	$T_L$ (°C)	$Sh$ (-)	$k_c$ (m/s)
Azinho	750	0,88	0,60
	850	0,84	0,33
	900	0,75	2,15
Eucalipto	750	0,85	0,29
	850	0,72	0,43
	900	0,76	0,79
Pinho	750	1,23	0,45
	850	1,11	0,56
	900	1,21	0,88
Sobreiro	750	0,91	0,28
	850	0,71	0,97
	900	0,70	1,55

A análise destes dados permite verificar que, para os carvões de azinho e de sobreiro, o número de Sherwood diminui com a temperatura. Já em relação aos carvões de eucalipto e de pinho, o  $Sh$  apresenta uma variação mista, diminui dos 750 para os 850 °C e aumenta para os 900 °C. No entanto, como as variações do número de Sherwood em qualquer dos carvões são muito pequenas e a tendência não é definida, pode-se admitir que a transferência de massa é genericamente independente da temperatura. Em relação à constante superficial da taxa da reação  $k_c$ , em geral verifica-se que aumenta com a temperatura, tal como seria de esperar.



Além da tendência geral do aumento do  $k_c$  e da diminuição do  $Sh$  com a temperatura, verificam-se algumas oscilações, algumas das quais se poderá dizer que são típicas dos processos experimentais, enquanto outras poderão indiciar um comportamento diferente de um dado tipo de carvão. O carvão de azinho parece estar incluído neste último caso pois, como antes se referiu, parece ter um comportamento anormal que se reflete numa descida do  $k_c$  entre os 750 °C e os 850 °C e numa subida notável desta última temperatura para os 900 °C. Este comportamento será posteriormente merecedor de uma análise mais cuidada.

Depois de analisada a influência dos dados experimentais nas retas de ajuste concluiu-se que, tendo em conta a forte flutuação dos valores experimentais de  $1/K$  que se pode observar nas Figuras 5.3 a 5.6, o recurso a um único ponto por ensaio para ilustrar a evolução da queima pode ser insuficiente, pois o ponto selecionado pode corresponder a um pico da flutuação. Ainda que esse ponto seja usado numa média com outras repetições do mesmo ensaio, terá sempre uma influência negativa no processamento seguinte desses dados. Por isso, os valores determinados para 50 % de fração queimada poderão sofrer desta limitação, pelo que devem ser encarados com alguma cautela.

### **5.5 Determinação dos Dados Cinéticos e Difusivos – Método 2**

---

De acordo com o atrás exposto, propõe-se um procedimento alternativo para determinar os dados cinéticos e difusivos das reações. Este procedimento difere do anteriormente usado apenas no que diz respeito aos pontos selecionados para a determinação das linhas de tendência da evolução de  $1/K$  com  $d$ .

Observando as Figuras 5.3 a 5.6 verifica-se a existência, em cada ensaio, de um relativamente grande número de pontos que marcam a tendência de evolução linear já referida. Analisando cada ensaio separadamente conclui-se que esses pontos se situam, geralmente, entre os 20 e os 70 % de fração queimada. Esta faixa não é fixa, contrai-se para os tamanhos de partículas mais pequenos, onde os efeitos do desaparecimento das partículas totalmente consumidas se começa a fazer sentir mais

cedo, e estende-se para os tamanhos maiores. Também é visível a influência da temperatura, cujo aumento também provoca a contração dessa gama pontos. Uma maior temperatura do leito leva a uma fragmentação inicial das cargas de partículas mais intensa, ocasionando uma maior dispersão de tamanhos. Esta maior dispersão de tamanhos implica que, existindo partículas de menor tamanho fruto dessa fragmentação, a sua combustão é mais rápida e termina mais cedo. Isto reflete-se na subida antecipada do  $1/K$  (Pinho, 2006), encurtando-se assim a faixa da evolução linear de  $1/K$  com  $d$ .

Para manter a coerência no tratamento de todos os ensaios optou-se por selecionar, em todas as situações, os dados de  $1/K$  e  $d$  correspondentes às frações queimadas entre 20 e 70 %. Nas Figuras 5.11 a 5.14 representam-se graficamente os pontos selecionados e a respetiva reta de ajuste. Deve-se referir que, para não sobrecarregar as figuras, se representam apenas dois ensaios de cada tamanho de partículas e que em cada ensaio se representam apenas 20 % dos pontos selecionados. No entanto, as retas de ajuste foram obtidas com base no conjunto total de pontos.

Nestas figuras pode-se verificar que, para cada carvão e temperatura, as parcelas dos ensaios que foram selecionadas apresentam em conjunto uma tendência linear. Esse comportamento é bem ilustrado nas temperaturas de 750 e 850 °C, mas apresenta uma menor concordância no que diz respeito à temperatura de 900 °C. A essa temperatura, em todos os tipos de carvão é perceptível que a faixa de fração queimada entre os 20 e 70 % engloba uma fase da queima onde a resistência global já está a aumentar devido ao facto do número de partículas estar a diminuir.

A Figura 5.12, relativa ao carvão de eucalipto, mostra uma dispersão dos pontos maior do que a observada para os outros carvões. Este comportamento irregular do carvão de eucalipto foi observado em todos os ensaios e tem consequências em todas as subsequentes análises ao longo deste trabalho. A influência do fenómeno de fragmentação e da forma das partículas está na origem desta observação como se demonstrará no Capítulo 8.

Como anteriormente, com base no modelo de queima adotado, recorreu-se à equação 2.32 e com os dados dos declives e ordenadas na origem das várias linhas de tendência, referentes às Figuras 5.11 a 5.14, determinaram-se os parâmetros difusivos e cinéticos da reação,  $Sh$  e  $k_c$ . A Tabela 5.4 reúne os resultados desse procedimento.

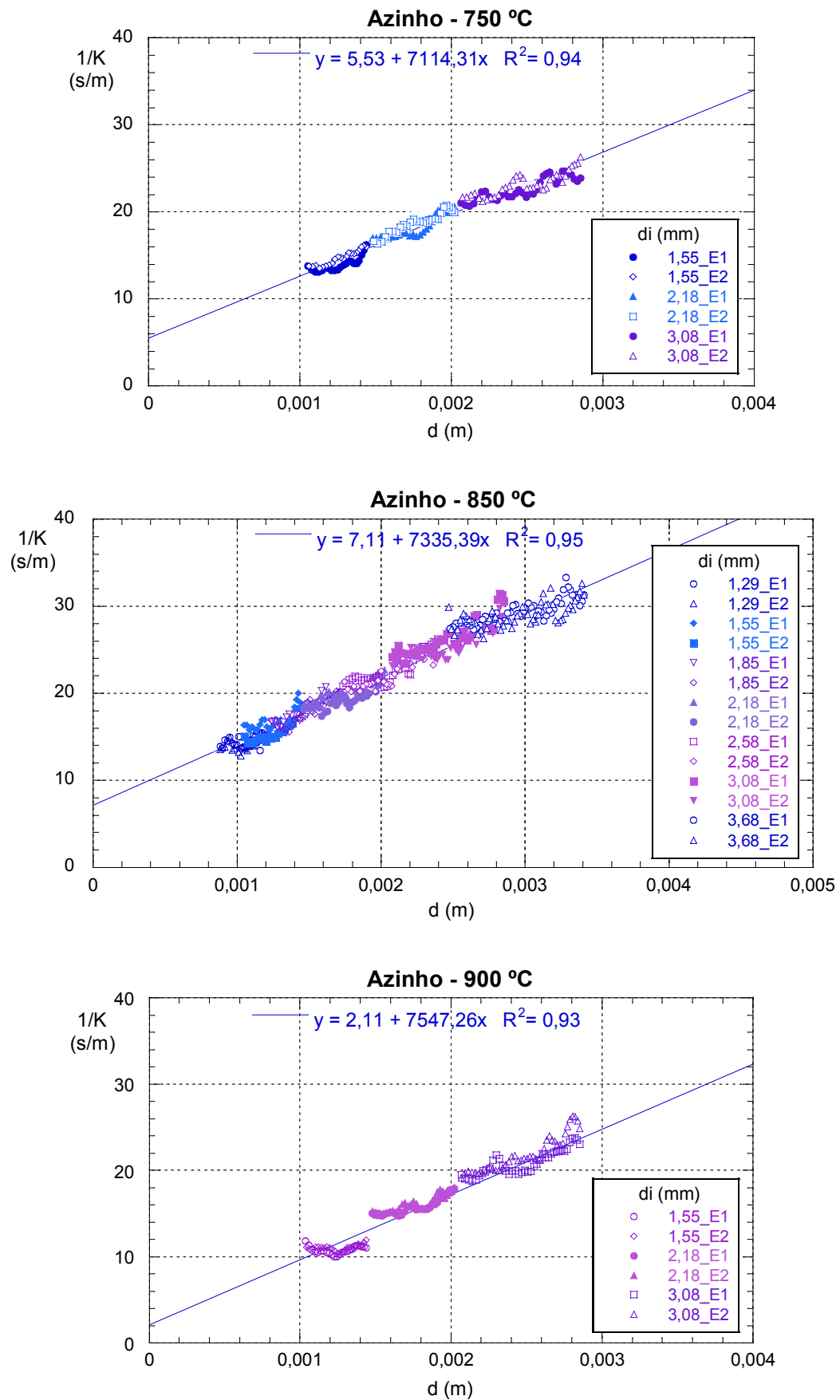


Figura 5.11 – Dados instantâneos de  $1/K$  e  $d$  do carvão de azinho, com fração queimada entre 20 e 70%, às temperaturas de 750, 850 e 900 °C.

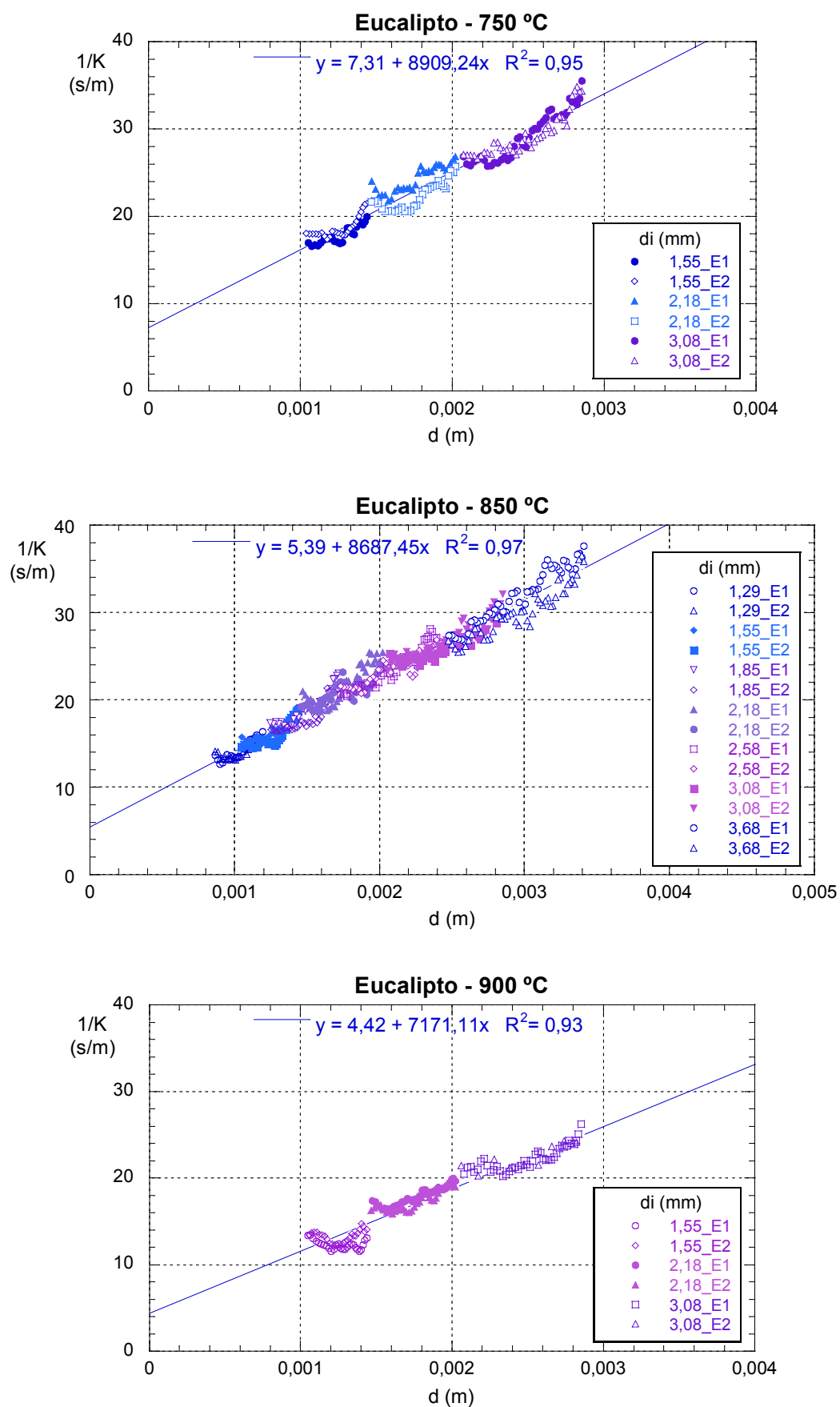


Figura 5.12 – Dados instantâneos de  $1/K$  e  $d$  do carvão de eucalipto, com fração queimada entre 20 e 70%, às temperaturas de 750, 850 e 900 °C.

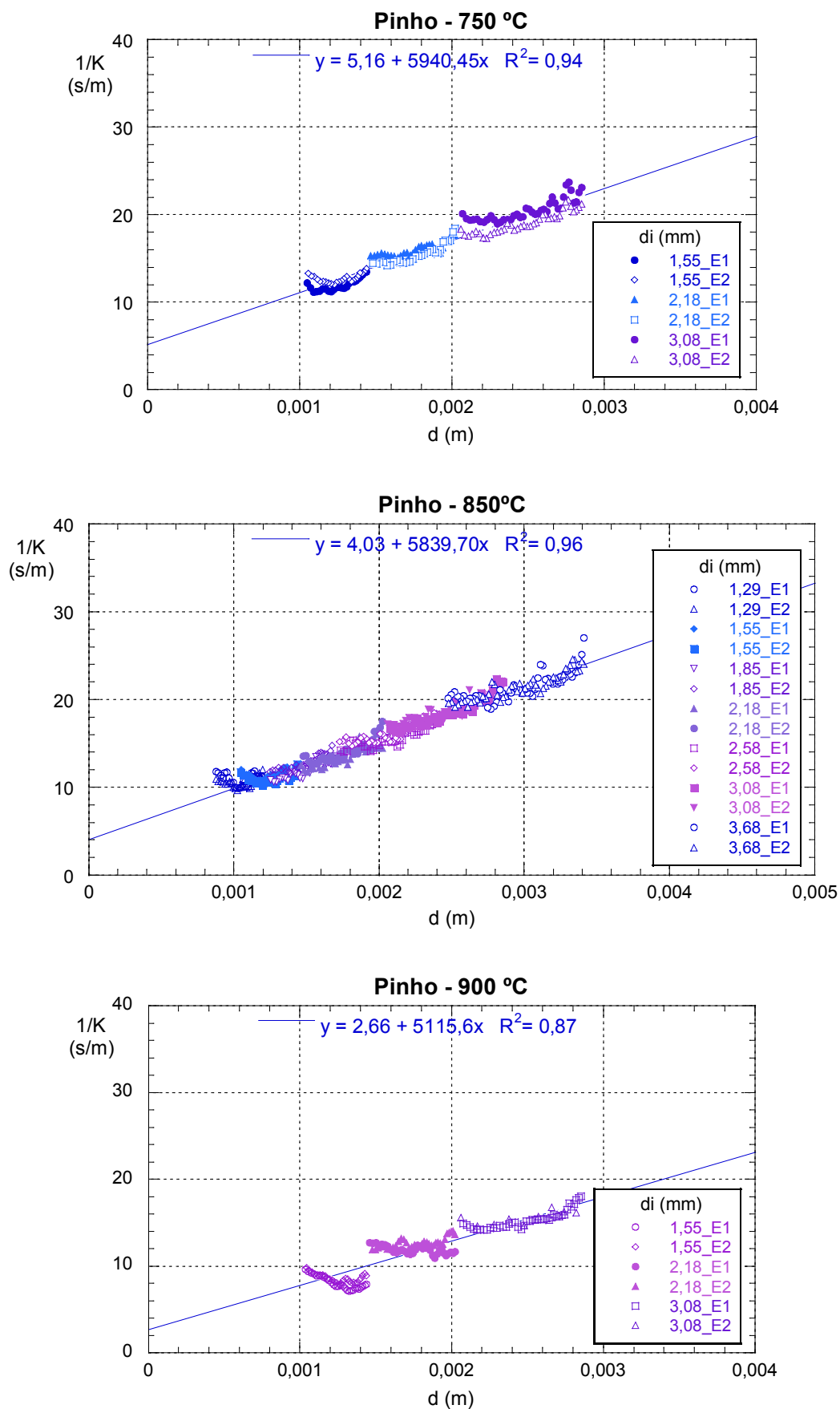


Figura 5.13 – Dados instantâneos de  $1/K$  e  $d$  do carvão de pinho, com fração queimada entre 20 e 70%, às temperaturas de 750, 850 e 900 °C.

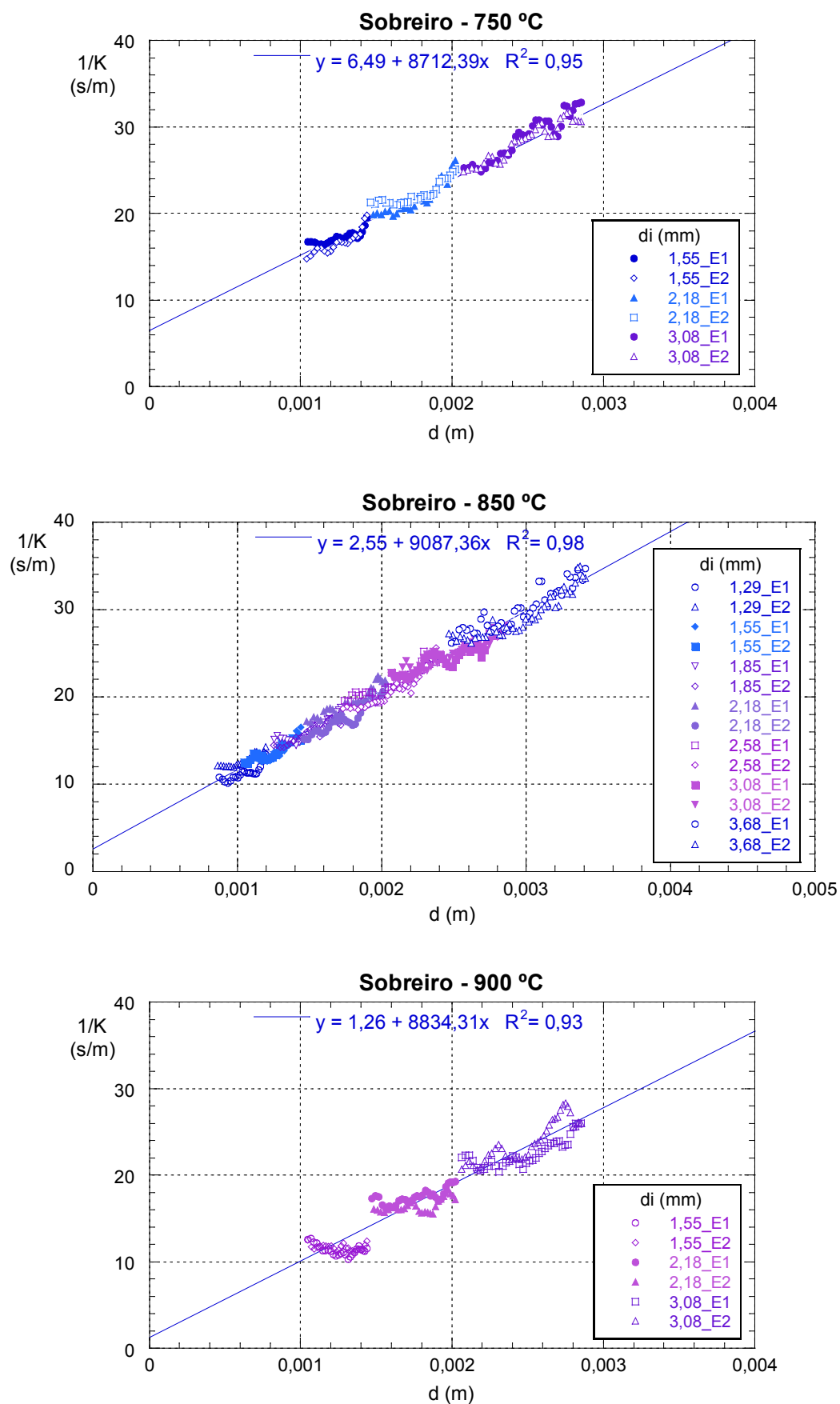


Figura 5.14 – Dados instantâneos de  $1/K$  e  $d$  do carvão de sobreiro, com fração queimada entre 20 e 70%, às temperaturas de 750, 850 e 900 °C.

**Tabela 5.4 – Dados difusivos e cinéticos,  $Sh$  e  $k_c$ , obtidos a partir das linhas de tendência de  $1/K$  vs  $d$  correspondentes às frações queimadas entre 20 e 70%.**

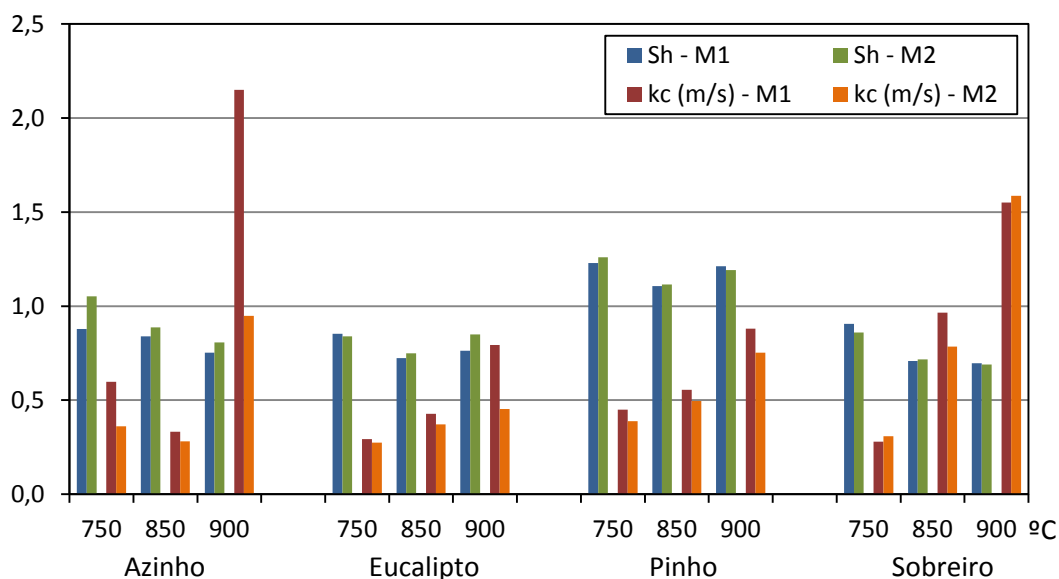
<i>Carvão</i>	$T_L$ (°C)	$Sh$ (-)	$k_c$ (m/s)
Azinho	750	1,05	0,36
	850	0,89	0,28
	900	0,81	0,95
Eucalipto	750	0,84	0,27
	850	0,75	0,37
	900	0,85	0,45
Pinho	750	1,26	0,39
	850	1,11	0,50
	900	1,19	0,75
Sobreiro	750	0,86	0,31
	850	0,72	0,78
	900	0,69	1,59

Comparando as Tabelas 5.3 e 5.4 verifica-se que o número de Sherwood determinado por cada um dos métodos apresenta diferenças geralmente inferiores a 5 %, sendo os valores de  $Sh$  determinados por este segundo método geralmente superiores. Como exceções encontram-se o azinho a 750 °C, onde se verifica uma variação de 16 %, e o eucalipto a 900 °C, onde a diferença é de 10 %.

Relativamente à constante superficial da taxa de reação, a comparação revela maiores variações, em particular para o azinho e para o eucalipto, sendo os valores de  $k_c$  determinados por este segundo método geralmente inferiores. Para estes dois tipos de carvão, do método anterior para este, encontram-se diferenças que chegam aos 50 %, enquanto para as outras duas espécies as variações são em média de 12 %.

Estas diferenças podem ser justificadas pelas razões que levaram à realização da verificação dos resultados através deste segundo método. Ao recorrer-se a um único ponto da queima para determinar os dados cinéticos e difusivos da reação,

especialmente quando os pontos apresentam grande flutuação, sujeitam-se os resultados à probabilidade de esse ponto não caracterizar corretamente a evolução da reação.



**Figura 5.15 – Comparação entre os  $Sh$  e  $k_c$  obtidos por cada um dos métodos utilizados: M1 - por recurso aos pontos de ensaio com  $f = 50\%$ ; M2 – por recurso aos pontos de ensaio com  $20 < f < 70\%$ .**

No que diz respeito à evolução do  $Sh$  e  $k_c$  com a temperatura, os resultados apresentam tendências semelhantes em ambos os métodos, sendo que as variações mais bruscas aparecem suavizadas no segundo método. Isso é facilmente justificado pelo facto de este método recolher a informação sobre a evolução da queima a partir de um conjunto alargado de pontos, ou seja, recorre à evolução média da reação em cada ensaio o que faz com que a influência de flutuações instantâneas seja atenuada.

Globalmente pode-se dizer que a transferência de massa ( $Sh$ ) tem uma ligeira tendência de descida com a temperatura em especial entre os 750 e os 850 °C e que a velocidade da reação ( $k_c$ ) aumenta com a temperatura. Como já era esperado, o azinho apresenta uma variação do  $k_c$  diferente das outras espécies, descendo dos 750 para os 850 °C e subindo substancialmente para os 900 °C.

A comparação entre os dois métodos sugere que o recurso a uma gama alargada de pontos dos ensaios para a determinação dos dados cinéticos e difusivos reduz a incerteza dos resultados, relativamente à utilização de um único ponto por ensaio. No



entanto, as diferenças encontradas nos resultados não são conclusivas e impõem a necessidade de outros testes comparativos como os do capítulo seguinte.

O recurso a uma gama de pontos de cada ensaio para caracterizar a evolução média da reação deve ter atenção especial à seleção do conjunto de pontos a utilizar por forma a não incluir pontos de nenhum dos períodos transientes da queima. Isso torna-se particularmente difícil para as temperaturas mais altas, como a de 900 °C, pois devido ao aumento da fragmentação e da velocidade da reação com a temperatura, os efeitos do consumo total das partículas mais pequenas, provenientes dos fenómenos de fragmentação primária, fazem-se sentir muito cedo.



## 6 TEMPOS DE QUEIMA

---

Ao longo dos ensaios o tempo foi registrado com base na própria taxa de registro de dados. Esta foi de uma leitura por segundo, podendo-se assim saber qual o tempo decorrido desde o início da queima até se atingir uma determinada fração queimada. Este procedimento facilitou a determinação do tempo necessário para se ter uma fração queimada  $f$  ou a fração queimada ao fim do tempo  $t$ .

Por outro lado, no Capítulo 2 partiu-se do balanço ao  $O_2$  presente no leito para deduzir a expressão 2.56, que possibilita a determinação do tempo que demora a atingir uma determinada fração queimada. Como esta expressão utiliza os valores de  $Sh$  e  $k_c$  podem-se tirar ilações a partir da comparação entre os tempos medidos e os calculados.

### 6.1 Comparação entre Tempos de Queima Medidos e Calculados

---

Os tempos de queima foram calculados para todos os pontos de cada ensaio e encontram-se representados nas Figuras 6.1 e 6.2 em comparação com os tempos de queima medidos. Nessas figuras encontram-se representados gráficos comparativos para as três temperaturas ensaiadas em cada espécie de carvão. Para descartar os efeitos transientes do início e fim da queima, anteriormente referidos, escolheram-se os pontos correspondentes a 25, 50 e 75 % de fração queimada para fazer essa comparação.

Cada gráfico corresponde a uma temperatura de um dado carvão, estando representado no eixo das abcissas o tempo de queima medido e no eixo das ordenadas o tempo de queima calculado. Os pontos associados a cada fração queimada correspondem aos vários ensaios e tamanhos de partículas estudados. São também representadas as linhas de tendência, com passagem pela origem do gráfico, que permitem conferir visualmente a boa ou má concordância dos valores em comparação.

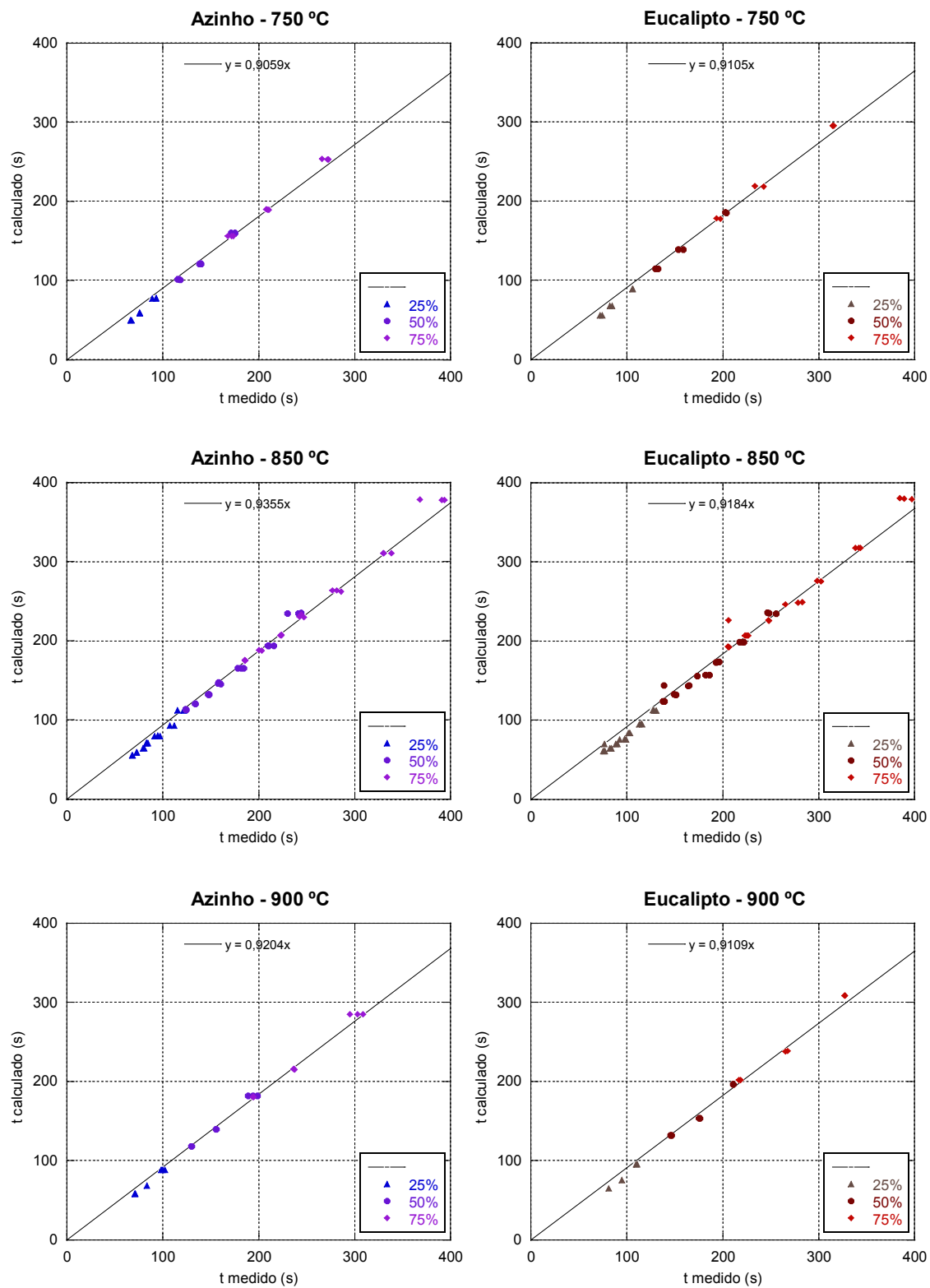


Figura 6.1 – Comparação entre os tempos de queima medidos e os calculados, a partir do  $Sh$  e  $k_c$  referentes a  $20 < f < 70$  %, para o azinho e o eucalipto.

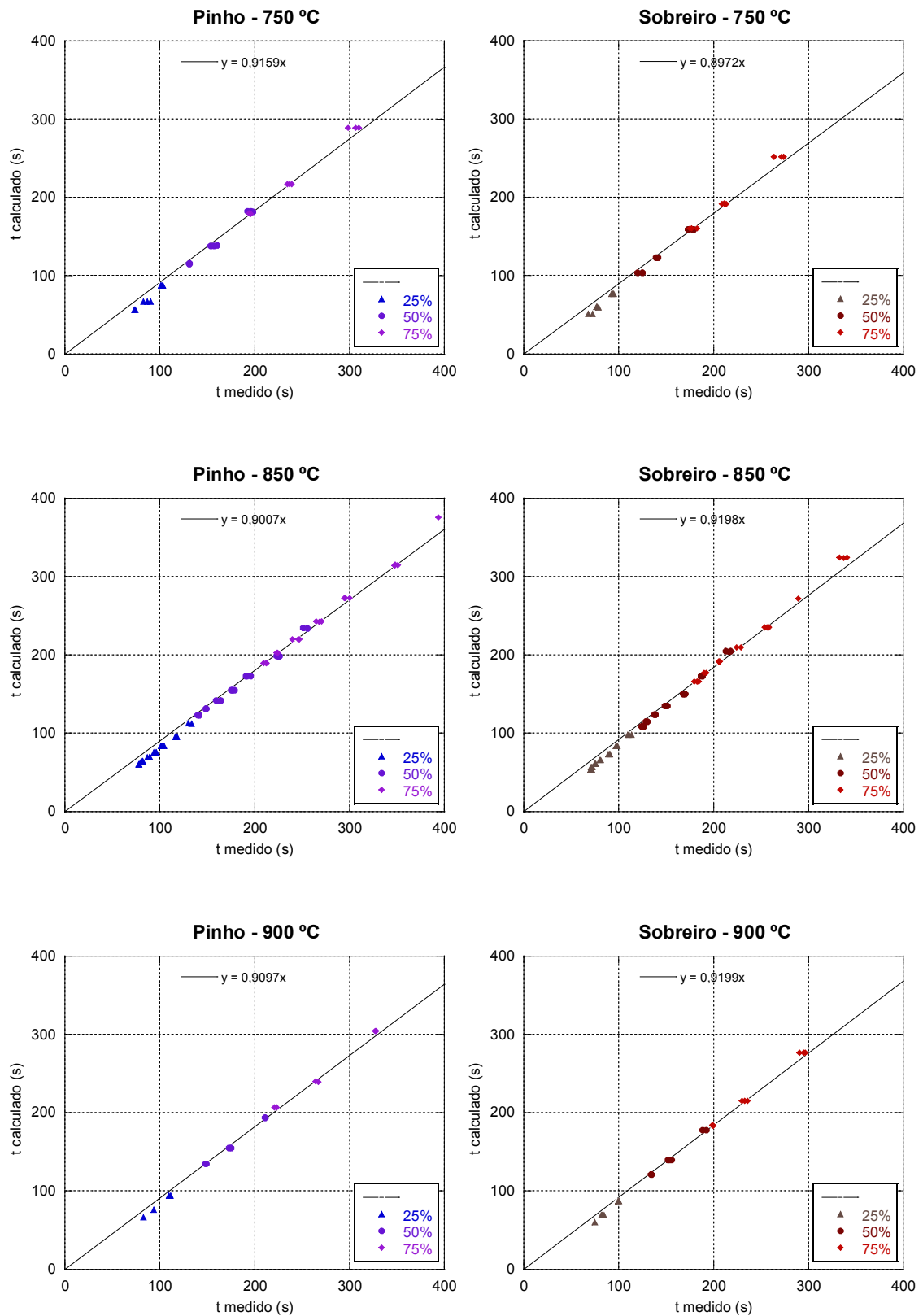


Figura 6.2 – Comparação entre os tempos de queima medidos e os calculados, a partir do  $Sh$  e  $k_c$  referentes a  $20 < f < 70$  %, para o pinho e o sobreiro.

No caso de uma coincidência absoluta entre os tempos de queima calculados e medidos, essa linha de tendência teria declive igual a um. Recorde-se que no cálculo dos tempos de queima foram utilizados os números  $Sh$  e os valores de  $k_c$  obtidos anteriormente a partir dos dados experimentais, o que faz com que esta comparação seja um modo de verificar a validade desses mesmos valores. Deve-se referir que os valores de  $Sh$  e  $k_c$  determinados, são valores médios para todo o período da queima pelo que os tempos de queima calculados não refletem os períodos transientes do início e fim da queima.

As figuras permitem observar uma elevada concordância entre os tempos de queima medidos e os calculados, com os declives das linhas de tendência a variarem entre 0,90 e 0,94. Os tempos de queima calculados são sempre inferiores aos tempos de queima medidos, o que se explica pelo período transiente inicial em que as partículas estão a aquecer e que atrasa o desenvolvimento da reação relativamente ao previsto pelo modelo do tempo de queima. Também se pode observar que a evidente tendência linear dos pontos sugere uma reta com uma ordenada na origem não nula que dá uma indicação da dimensão desse período transiente.

Nas Figuras 6.1 e 6.2 são apresentados apenas os gráficos comparativos dos tempos de queima calculados a partir dos  $Sh$  e  $k_c$  que foram determinados com recurso aos pontos dos ensaios com frações queimadas na gama de 20 a 70 %. A Tabela 6.1 apresenta também os declives respeitantes à comparação dos tempos de queima calculados pelos  $Sh$  e  $k_c$  referentes aos pontos dos ensaios com 50 % de fracção queimada.

**Tabela 6.1 – Declives das retas de ajuste obtidas com os tempos de queima calculados a partir do  $Sh$  e  $k_c$  referentes a  $20 < f < 70$  % e a  $f = 50$  %.**

Carvão	750 °C		850 °C		900 °C	
	20< $f$ <70%	$f$ =50%	20< $f$ <70%	$f$ =50%	20< $f$ <70%	$f$ =50%
Azinho	0,906	0,921	0,936	0,926	0,920	0,920
Eucalipto	0,911	0,898	0,918	0,914	0,911	0,909
Pinho	0,916	0,906	0,901	0,892	0,910	0,895
Sobreiro	0,897	0,893	0,920	0,915	0,920	0,919

A comparação dos valores listados nesta tabela permite concluir que os declives das retas de ajuste referentes ao  $Sh$  e  $k_c$  obtidos a partir das fracções queimadas entre 20 e 70 % são geralmente mais próximos da unidade. Pode-se então reafirmar que, tendo em conta a aferição feita agora pelos tempos de queima, este método de determinação dos dados cinéticos e difusivos é mais consistente do que o que utiliza apenas os pontos com fracção queimada igual a 50 %.

## 6.2 Determinação dos Dados Cinéticos e Difusivos a Partir dos Tempos de Queima

Nesta secção é apresentado um outro método de determinação dos dados cinéticos e difusivos, que tem por base o modelo apresentado no Capítulo 2 para determinar os tempos de queima.

Partindo da equação 2.56, se forem isoladas no segundo membro as parcelas dependentes de  $Sh$  e  $k_c$  e dividindo ambos os membros pelo diâmetro inicial das partículas, fica no primeiro membro uma expressão dependente do tempo de queima, do diâmetro inicial e da fracção queimada, com unidades similares às da resistência global da reação  $1/K$ , que se passará a designar por “ $J$ ”.

$$J = \frac{t_f - \frac{m_c f}{12 c_o A_t [U - (U - U_{mf}) \cdot e^{-X}]}}{d_i} = \frac{\rho_c [1 - (1 - f)^{2/3}]}{96 c_o Sh D_G} d_i + \frac{2\rho_c [1 - (1 - f)^{1/3}]}{48 k_c c_o} \quad (6.1)$$

A equação obtida sugere que a relação entre  $J$  e  $d_i$  será linear, que o declive dessa linha é função do  $Sh$  e que a ordenada na origem é função do  $k_c$ .

Foram então calculados os valores de  $J$  para cada carvão, cada temperatura e cada tamanho de partícula ensaiado, mas apenas para as fracções queimadas de 25, 50 e 75 %. Representaram-se graficamente, nas Figuras 6.3 e 6.4, os valores de  $J$  em função de  $d_i$  no sentido de se obterem os declives e ordenadas na origem das respectivas linhas de tendência e, a partir dessa informação, foram determinados os números de Sherwood e as constantes da taxa da reação superficial.

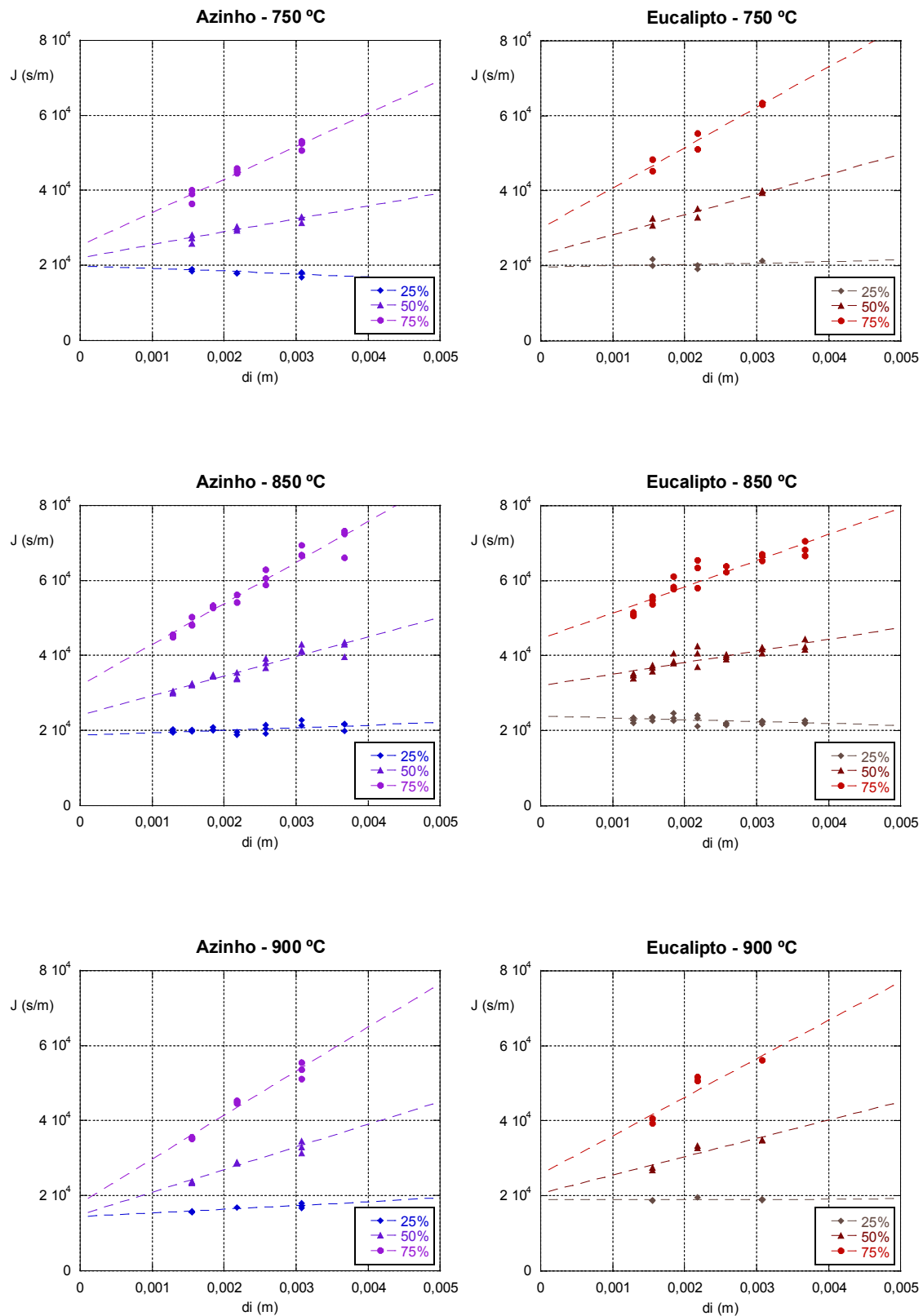


Figura 6.3 – Representações gráficas de  $J$  em função de  $d_i$  para o azinho e eucalipto.



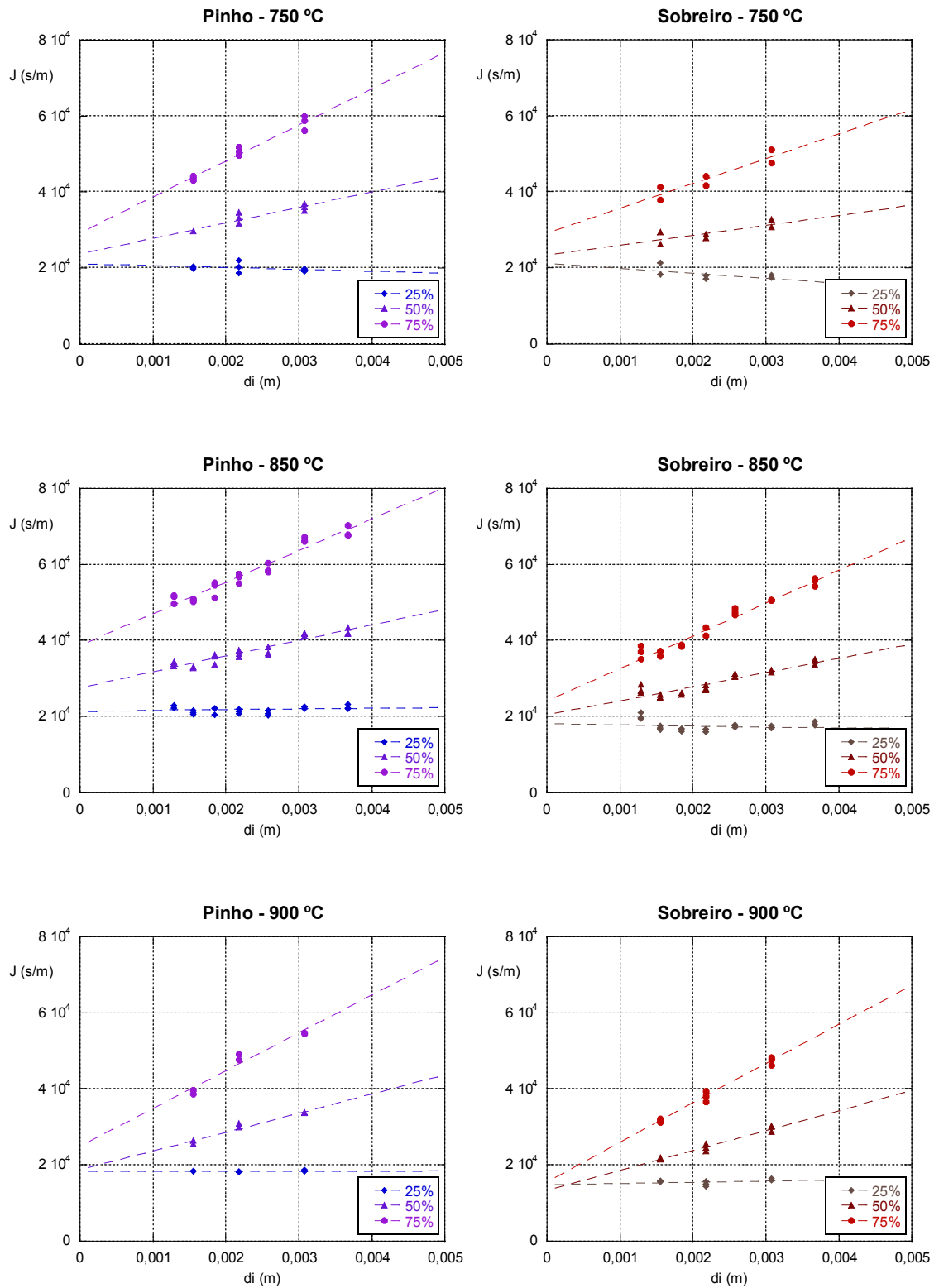


Figura 6.4 – Representações gráficas de  $J$  em função de  $d_i$  para o pinho e sobreiro.

Deve-se notar que este processo de avaliação do  $Sh$  e do  $k_c$  recorre a uma análise integral do processo de queima. Ao utilizar os tempos de queima medidos está-se a incorporar implicitamente todo o histórico da queima, incluindo o período inicial onde ocorrem os fenómenos transientes de fragmentação e aquecimento das partículas.

Nas figuras é evidente uma evolução das linhas do  $J$  ao longo da queima, da menor fração queimada para a maior. No início, até aos 25 % de fração queimada, as linhas apresentam-se quase horizontais ou até com declive negativo em consequência dos fenómenos transientes. Depois o declive vai aumentando à medida que os efeitos do período inicial se vão diluindo, até chegar aos 75 % de fração queimada. As frações queimadas superiores não foram estudadas, mas não é previsível que o período transitório final tenha influência significativa dado o peso do histórico da restante queima.

Na Tabela 6.2 podem ver-se os resultados deste processo de determinação do  $Sh$  e do  $k_c$ . A tabela apresenta os resultados para cada espécie de carvão e para cada temperatura, obtidos com base nos tempos de queima decorridos até aos 25, 50 e 75 % de fração queimada.

Da análise aos valores apresentados na tabela verificou-se que, com a utilização dos tempos de queima referentes à fração queimada de 25 %, os resultados não são consistentes com os obtidos no Capítulo 5, apresentando valores de  $k_c$  muito baixos e de  $Sh$  muito altos ou até mesmo negativos, o que é fisicamente impossível. Como tal, e de acordo com o observado nas figuras, é de admitir que nesta fase inicial o  $Sh$  tende para infinito e que a reação é controlada cineticamente. Isto é explicado, mais uma vez, pelo período inicial em que as partículas frias entram em contacto com o leito fluidizado e começam a queimar ao mesmo tempo que vão aquecendo. Neste período a concentração de  $O_2$  no leito é elevada e a concentração de  $CO$  e  $CO_2$  é baixa o que favorece a difusão, por outro lado, a temperatura das partículas ainda está a subir o que prejudica a cinética, daí os valores baixos do  $k_c$ .

Como foi referido, esta análise aos tempos de queima é uma análise integral e apesar de no instante que corresponde à fração queimada de 25 % o período transiente já ter terminado, os seus efeitos são preponderantes nesta fase inicial da queima.

Com a utilização dos tempos de queima referentes às frações queimadas de 50 e 75 % verifica-se que os valores têm uma tendência de aproximação aos obtidos no Capítulo 5. Isto significa que a influência dos fenómenos transitórios iniciais vai

sendo diluída pelo restante histórico da queima da carga e os valores de  $Sh$  e  $k_c$  tornam-se mais coerentes. Assim, para o final da queima o  $Sh$  vai diminuindo e o  $k_c$  vai aumentando. Esta evolução, do  $k_c$  em particular, era a esperada pois durante a queima a temperatura das partículas vai aumentando até quase ao final da queima, como se verá no Capítulo 7, em consequência a taxa de queima vai aumentando o que faz aumentar o  $k_c$ .

**Tabela 6.2 – Valores de  $Sh$  e  $k_c$  determinados a partir dos tempos de queima.**

Carvão	$T_L$ (°C)	$t_f$ até $f=25\%$		$t_f$ até $f=50\%$		$t_f$ até $f=75\%$	
		$Sh$	$k_c$ (m/s)	$Sh$	$k_c$ (m/s)	$Sh$	$k_c$ (m/s)
Azinho	750	-4,78	0,05	2,21	0,10	1,41	0,16
	850	4,91	0,06	1,38	0,10	1,07	0,14
	900	3,19	0,08	1,16	0,17	0,97	0,25
Eucalipto	750	9,78	0,05	1,37	0,09	1,11	0,13
	850	-7,11	0,04	2,28	0,07	1,64	0,10
	900	69,42	0,06	1,39	0,12	1,08	0,17
Pinho	750	-9,99	0,06	2,48	0,13	1,73	0,18
	850	20,00	0,07	2,34	0,12	1,91	0,15
	900	95,81	0,08	1,88	0,18	1,53	0,25
Sobreiro	750	-2,22	0,04	2,22	0,07	1,47	0,11
	850	-10,84	0,05	1,51	0,09	1,06	0,14
	900	7,76	0,06	1,04	0,15	0,86	0,23

Tendo em conta essa tendência de evolução, vai-se prestar maior atenção aos valores correspondentes a 75 % de fração queimada. Estes aproximam-se dos resultados obtidos no Capítulo 5 e apresentam flutuações com a temperatura similares. No entanto os valores de  $Sh$  agora determinados são sempre maiores e a diferença chega aos 30 %, já os valores de  $k_c$  são sempre inferiores e apresentam maiores diferenças, geralmente da ordem de 50% ou mais. Estes valores do  $Sh$  são da mesma ordem de grandeza dos previstos pela expressão de Guedes de Carvalho e Alves (1999), como se verá no Capítulo 10.

Estas diferenças refletem a importância do período inicial e transitório da queima, especialmente numa análise integral como esta. Os efeitos acumulados dos fenómenos iniciais vão-se diluindo ao longo da queima, mas estendem-se ao longo de toda a combustão.

Pode-se assim afirmar que a determinação dos parâmetros cinéticos e difusivos da reação a partir dos tempos de queima é possível, mas os seus resultados, sem uma adequada correção que elimine os efeitos do período inicial da queima, devem ser analisados com cuidado.

Por outro lado, o uso de dados cinéticos e difusivos obtidos da evolução da resistência global à queima em função do diâmetro não levam em conta os fenómenos transitórios ocorridos na fase inicial da combustão e, por isso, o seu emprego na determinação dos tempos de queima vai levar à obtenção de valores de  $t_f$  inferiores aos realmente medidos, como se constatou no início deste capítulo. Portanto, em termos práticos há duas situações a considerar, o que se verifica instantaneamente e o resultado de efeitos acumulados ao longo da queima. Ora, consoante o objetivo de cálculo que se pretende, haverá que se usar um ou outro tipo de resultados experimentais. Assim, para o cálculo dos tempos de queima será conveniente usar dados cinéticos e difusivos integrais, enquanto que, se se pretendem determinar valores instantâneos para as taxas de reação, será conveniente usarem-se os dados cinéticos e difusivos obtidos da relação de  $1/K$  versus  $d$ .

## 7 TEMPERATURA DAS PARTÍCULAS

---

Este trabalho considerou, até agora, que as partículas de carvão se mantêm a uma temperatura idêntica à do leito fluidizado durante a combustão. No fundo considerou-se que o leito era isotérmico, o que não corresponde à realidade devido às flutuações inerentes ao processo de controlo da temperatura e ao calor libertado pela reação à superfície das partículas. Este procedimento é comum mesmo em trabalhos recentes como o de Marbán et al. (1998), Khraisha (2005), Marques (2007) ou o de Tomé (2011), ainda que neste último a temperatura das partículas tenha sido posteriormente corrigida.

Este é um assunto que levanta alguma discussão entre diversos autores, podendo encontrar-se na literatura vários modelos de previsão e trabalhos de medição experimental da temperatura das partículas. No campo experimental têm sido utilizadas diferentes técnicas para medição da temperatura da partícula sendo a mais simples a que recorre a um termopar inserido no interior da partícula.

Um dos primeiros trabalhos que envolveram a medição da temperatura das partículas a queimar num leito fluidizado deve-se a Chakraborty e Howard (1978) que inseriram um termopar no interior de esferas de carvão antes de as lançar no leito. As esferas tinham diâmetros entre 3 e 12 mm e foram queimadas com temperaturas do leito entre os 800 e os 900 °C. Os autores registaram diferenças de temperatura entre a partícula e o leito entre 50 e 215 °C.

Por sua vez, Roscoe et al. (1980) usaram uma técnica fotográfica para medir experimentalmente a temperatura de partículas de carvão, com tamanhos entre 2,4 e 2,8 mm, a queimar num leito fluidizado a cerca de 930 °C e encontraram diferenças de temperatura entre as partículas e o leito de 130 a 160 °C.

Ross et al. (1981) recorreram a dois métodos fotográficos para medir a temperatura das partículas à superfície do leito: fotografia a preto e branco e fotografia a cores. Usaram uma temperatura do leito de 900 °C e partículas de carvão com diâmetros entre 1,87 e 3,2 mm. Obtiveram diferenças de temperatura de 150 a 200 °C. Usaram as temperaturas medidas para, com base num balanço de energia à partícula, determinar o

número de Nusselt. Para tal consideraram que todo o calor da combustão do carbono a  $\text{CO}_2$  é libertado à superfície das partículas ou muito próximo destas.

La Nauze e Jung (1983) analisaram a influência de diversos fatores sobre a temperatura de partículas de coque de petróleo a queimar em leito fluidizado. Utilizaram um método fotográfico e a técnica de medição com termopar inserido na partícula. Os autores concluíram que a temperatura desta aumenta com o tamanho das partículas inertes e a diminuição do seu próprio tamanho.

Uma técnica diferente foi utilizada por Linjewile et al. (1994). Estes utilizaram uma técnica de pirometria ótica para medir a temperatura das partículas de coque de petróleo a queimar no interior de um leito fluidizado de areia. Usaram dois tamanhos de areia, temperaturas do leito de 973 e 1200 K e partículas de coque com diâmetros médios de 0,75 a 0,81 mm. Já num trabalho posterior, Linjewile et al. (1995) recorrem a um termopar inserido nas partículas.

Hayhurst e Parmar (1998) mediram a temperatura de partículas de grafite não porosa, com diâmetros entre 2 e 12 mm, a queimar num leito fluidizado de areia de sílica com temperaturas entre 750 e 900 °C. Usaram um termopar inserido nas partículas e um balanço de energia para determinar a fração de carbono que queima a  $\text{CO}_2$  suficientemente próximo da partícula para lhe transferir o calor de combustão. Estudaram a influência da temperatura do leito e dos tamanhos, quer das partículas de grafite, quer das partículas de inertes, na referida fração.

Joutsenoja et al. (1999) usaram um pirómetro de fibra ótica para medir a temperatura e o tamanho de partículas de carvão num leito fluidizado. As partículas tinham tamanhos inferiores a 1,2 mm e foram utilizadas temperaturas do leito entre 1130 e 1200 K. Em média, as diferenças de temperatura encontradas situaram-se entre os 100 e 200 °C, mas registaram partículas com quase 600 °C de diferença.

Adánez et al. (2001) determinaram a temperatura das partículas de carvões vegetais a queimar num leito fluidizado de areia com temperaturas entre 750 e 900 °C. Para tal recorreram a um balanço de energia onde consideraram a transferência de calor da partícula por convecção e radiação. Neste balanço consideraram que a partícula recebia 71 % do calor da queima a  $\text{CO}_2$ .

Dennis et al. (2005) estudaram a combustão de carvões derivados de lamas de depuração. Compararam a temperatura das partículas medidas por um termopar com a temperatura estimada por um balanço de energia. Para tal consideraram que, para temperaturas do leito abaixo de 700 °C, o calor fornecido à partícula provinha apenas da

reação  $C + 0,5O_2 \rightarrow CO$  e para temperaturas superiores recorreram aos valores da fração de carbono que queima a  $CO_2$  apresentados por Hayhurst e Parmar (1998).

Komatina et al. (2005) estudaram a temperatura das partículas de dois carvões minerais durante a combustão em leito fluidizado. As partículas tinham forma esférica e diâmetros entre 5 e 10 mm. Utilizaram um termopar inserido nas partículas e registaram diferenças de temperatura para o leito de 130 a 180 °C para um dos carvões e de 70 a 130 °C para o outro. Concluem que a transferência de massa e de calor têm um papel fundamental na temperatura da partícula durante a combustão.

Fennell et al. (2007) mediram as taxas de combustão de diferentes carvões a queimar num leito fluidizado de areia aquecido eletricamente. Utilizaram cargas de carvão muito pequenas (3 mg), tamanhos de partículas também muito pequenos (90-126 µm de diâmetro) e temperaturas do leito entre 700 e 950 °C. Recorreram a um balanço de energia aplicado sobre uma partícula nas condições que levariam a uma temperatura máxima. Estimaram que a partícula, nessas condições, estaria 2,5 °C acima da temperatura do leito.

Scala e Chirone (2010) levaram a cabo um estudo sobre a queima de partículas de carvão de forma esférica, com 6-7 mm de diâmetro, num leito fluidizado a 850 °C com elevadas concentrações de  $CO_2$ . O procedimento implicava a inserção de um termopar na partícula. Concluíram que para concentrações de  $O_2$  maiores que 2 % (v/v) a temperatura da partícula é consideravelmente superior à do leito.

O facto de as partículas queimarem a uma temperatura superior à do leito é consensual, no entanto o valor da diferença de temperatura relativamente ao leito levanta algumas dúvidas. Os diferentes autores mediram diferenças de temperatura que vão dos 60 aos 360 °C, dependendo do carvão utilizado, das condições de ensaio e da própria técnica utilizada. Na realidade nenhuma das técnicas é isenta de inconvenientes. A técnica fotográfica tem a limitação de só caracterizar a temperatura das partículas que vêm à superfície, sendo que nessa situação as condições de transferência de calor e da própria reação são diferentes das existentes no interior da fase densa. O recurso a um termopar inserido nas partículas é uma técnica intrusiva que impede o movimento livre das partículas e altera, quer as condições de combustão, quer as de transferência de calor. Hayhurst e Parmar (1998) observaram que a reatividade das partículas de carvão é influenciada pela presença do termopar aumentando com o diâmetro deste. Em relação à técnica pirométrica, esta pode ser usada para medir a temperatura à superfície do leito ou no seu interior, sendo neste caso introduzida uma sonda no interior do leito em conjunto

com o respetivo sistema de arrefecimento. Tal representa uma interferência relevante no escoamento e uma contaminação da distribuição de temperaturas. Devido às temperaturas elevadas reinantes no leito a sonda terá de ser arrefecida e por isso esta técnica além de dispendiosa envolve uma certa complexidade técnica (Joutsenoja et al., 1999).

No presente trabalho a temperatura das partículas foi determinada a partir do respetivo balanço energético. Analisando as trocas de calor entre uma partícula de carvão e a fase densa e conhecendo a temperatura do leito, que foi medida, é possível obter a temperatura da partícula. Esta é uma abordagem comum a vários trabalhos de outros autores, que a utilizaram, quer para a determinação da temperatura das partículas, quer para estabelecer relações com as medições experimentais (Ross et al., 1981; Hayhurst e Parmar, 1998; Adánez et al., 2001; Dennis et al., 2005; Fennell et al., 2007; Ramos et al., 2011).

### 7.1 Balanço Térmico a uma Partícula de Carvão

O balanço energético a uma partícula de carbono, que é o principal componente das partículas que constituem as cargas de carvão, começa pela análise às trocas de energia que ocorrem à sua superfície. Recorde-se que o modelo de queima anteriormente adotado considera que a queima é incompleta à superfície, ou seja, que o carbono queima a CO junto à superfície da partícula e que este queima a CO<sub>2</sub> longe da partícula. Assim, essas trocas energéticas podem ser genericamente representadas como é ilustrado pela Figura 7.1.

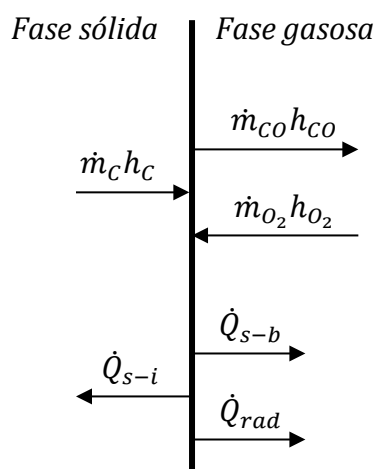


Figura 7.1 – Transferências de energia à superfície de uma partícula de carbono.



O significado dos termos presentes nesta figura é o seguinte:

$\dot{m}_C h_C$  - energia associada ao caudal de carbono;

$\dot{m}_{CO} h_{CO}$  - energia associada ao caudal de CO que se afasta da partícula;

$\dot{m}_{O_2} h_{O_2}$  - energia associada ao caudal de  $O_2$ ;

$\dot{Q}_{s-i}$  - energia térmica transferida da superfície para o interior da partícula;

$\dot{Q}_{s-b}$  - energia térmica conduzida para o leito envolvente da partícula;

$\dot{Q}_{rad}$  - energia térmica transferida por radiação da superfície da partícula para o leito envolvente.

Relativamente ao calor transferido por radiação, vai-se considerar que a partícula emite como um corpo cinzento de emissividade  $\varepsilon_p$ , que a fase gasosa envolvente da partícula não tem influência significativa e que o fator de forma entre a partícula e o leito envolvente é unitário.

Assim o balanço de energia na superfície da partícula vem:

$$\dot{m}_C h_C + \dot{m}_{O_2} h_{O_2} = \dot{m}_{CO} h_{CO} + \dot{Q}_{s-i} + \dot{Q}_{s-b} + \dot{Q}_{rad} \quad (7.1)$$

É evidente que o processo de combustão não se desenvolve em regime permanente, mas se se analisar o processo discretizado em intervalos de tempo muito pequenos, estes, individualmente, podem ser considerados em regime permanente. Nesse caso o calor transferido para o interior da partícula assume-se desprezável  $\dot{Q}_{s-i} = 0$ .

Entrando em conta com a entalpia de combustão ( $\Delta h'$ ) da reacção  $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ , o balanço também pode ser escrito:

$$\dot{m}_C h_C + \dot{m}_{O_2} h_{O_2} - \dot{m}_{CO} h_{CO} = -\dot{m}_C \Delta h' \quad (7.2)$$

Assim, combinando as equações 7.1 e 7.2 vem:

$$-\dot{m}_C \Delta h' = -k_{tg} \pi d^2 \left. \frac{dT}{dr} \right|_{d/2} + \varepsilon_p \pi d^2 \sigma (T_p^4 - T_L^4) \quad (7.3)$$

Nesta expressão  $T_p$  é a temperatura da superfície da partícula que se pretende determinar,  $T_L$  é a temperatura do leito onde a partícula está a queimar,  $\varepsilon_p$  é a emissividade de uma partícula de carbono,  $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzman e  $k_{tg}$  é a condutibilidade térmica do gás envolvente da partícula que se vai considerar idêntica à do ar a uma temperatura média entre  $T_p$  e  $T_L$ .

A transferência de calor por condução através da fase gasosa tem de ser analisada com recurso à equação de conservação de energia em coordenadas esféricas. Tendo em conta que se está a considerar a queima incompleta à superfície, assume-se que a reação de queima do CO ocorre suficientemente longe da partícula para que ela não seja afetada. Somando o facto de se considerar que, num intervalo de tempo muito pequeno, o processo pode ser aproximado ao regime permanente, então, na equação de conservação da energia surge apenas a parcela correspondente à transferência de calor na direção radial.

$$\rho_g c_{pg} v_r \frac{dT}{dr} = k_{tg} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dT}{dr} \right) \right] \quad (7.4)$$

Nesta expressão  $\rho_g$  é a massa volúmica do gás em volta da partícula,  $c_{pg}$  é o seu calor específico a pressão constante e  $v_r$  é a velocidade líquida com que o gás envolvente se afasta da partícula.

Analisando a Figura 7.1 conclui-se, com base num simples balanço de massa, que o caudal mássico líquido que se afasta da partícula é igual à taxa de carbono consumido  $\dot{m}_C = 4\pi r^2 \rho_g v_r$  por cada partícula. Assim a equação anterior fica

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dT}{dr} \right) = \frac{\dot{m}_C c_{pg}}{4 \pi k_{tg}} \frac{dT}{dr} \quad (7.5)$$

Integrando-a com as seguintes condições de fronteira

$$\begin{aligned} r &= d/2, \quad T = T_p \\ r &\rightarrow \infty, \quad T = T_L \end{aligned} \quad (7.6)$$

obtém-se o seguinte resultado

$$T(r) = \frac{(T_L - T_p) \exp\left(-\frac{\dot{m}_c c_{pg}}{4 \pi r k_{tg}}\right) - T_L \exp\left(-\frac{\dot{m}_c c_{pg}}{2 \pi d k_{tg}}\right) + T_p}{1 - \exp\left(-\frac{\dot{m}_c c_{pg}}{2 \pi d k_{tg}}\right)} \quad (7.7)$$

o que permite determinar

$$\left. \frac{dT}{dr} \right|_{d/2} = \frac{\dot{m}_c c_{pg}}{\pi d^2 k_{tg}} \left[ \frac{(T_L - T_p) \exp\left(-\frac{\dot{m}_c c_{pg}}{2 \pi d k_{tg}}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\dot{m}_c c_{pg}}{2 \pi d k_{tg}}\right)} \right] \quad (7.8)$$

Finalmente, substituindo na expressão 7.3 vem

$$\dot{m}_c \Delta h' + \dot{m}_c c_{pg} (T_p - T_L) \frac{\exp\left(-\frac{\dot{m}_c c_{pg}}{2 \pi d k_{tg}}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\dot{m}_c c_{pg}}{2 \pi d k_{tg}}\right)} + \varepsilon_p \pi d^2 \sigma (T_p^4 - T_L^4) = 0 \quad (7.9)$$

## 7.2 Determinação da Temperatura das Partículas

A partir desta expressão pode-se determinar a temperatura da partícula em cada instante dos ensaios de queima. A temperatura do leito foi medida e a massa de carbono consumido, por partícula e por unidade de tempo, foi determinada a partir da fração volúmica de CO<sub>2</sub> medida nos gases queimados. A entalpia de combustão da reacção  $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$  é de -9211 kJ/kg e a emissividade da partícula de carbono tomou-se igual a 0,75 de acordo com as tabelas de Ražnjević (1970) e de OMEGA Engineering, Inc. (1998). A condutibilidade térmica e o calor específico do gás que envolve a partícula admitiram-se idênticos aos do ar à temperatura média  $(T_p + T_L)/2$ . Esta simplificação tem a ver com o fato de a composição média dos gases de combustão diluídos na corrente de ar de fluidização, não se afastar muito da composição do ar e os desacertos nestas propriedades não serem por isso significativos (Palchonok, 1998).

A equação 7.9 foi resolvida para cada ponto de ensaio recorrendo à função *Solver* do *Microsoft Excel*. Nas Figuras 7.2 a 7.5 são apresentadas as representações gráficas dos resultados obtidos. Para facilitar a análise, optou-se por representar a diferença de temperatura entre a partícula e o leito  $\Delta T_{pL} = (T_p - T_L)$  em vez da própria temperatura da partícula. Deste modo, excluem-se as flutuações da temperatura do leito o que permite focar a análise nos efeitos das trocas energéticas sobre a evolução da temperatura da partícula.

As Figuras 7.2 e 7.3 ilustram a evolução da diferença de temperaturas  $\Delta T_{pL}$  ao longo do tempo, permitindo a comparação entre os diferentes tamanhos iniciais das partículas para cada temperatura nominal do leito e para cada carvão. Como não se verificaram diferenças significativas entre as repetições de cada ensaio, optou-se por representar apenas um ensaio de cada condição para não sobrecarregar as representações gráficas.

Nestas figuras observa-se em todos os casos um período inicial de aquecimento das partículas seguido de um crescimento linear da diferença de temperatura entre a partícula e o leito. Ao fim de algum tempo, verifica-se numa descida abrupta de  $\Delta T_{pL}$  até se anular.

O período de aquecimento das partículas demora geralmente cerca de 30 segundos, sendo um pouco mais rápido no caso do sobreiro e mais lento no caso do pinho que demora cerca de 35 segundos. Este tempo aparenta depender essencialmente do tipo de carvão e das suas características, nomeadamente da massa específica. O aumento linear da temperatura das partículas em relação à temperatura do leito corresponde ao período em que as partículas estão a queimar em contínuo à medida que o seu diâmetro vai diminuindo, reduzindo gradualmente a área disponível para a reação, que é também a área de transferência de calor. Este período é tanto maior quanto maior é o tamanho inicial das partículas, pois partículas maiores levam mais tempo a serem consumidas. Acontece o mesmo com  $\Delta T_{pL}$ , o que se justifica pelo facto de as partículas maiores terem uma maior área de reação, logo uma taxa de reação superior. A queda brusca de temperatura no final da queima está relacionada com a extinção das partículas, por se ter consumido todo o carbono, e com a consequente diminuição da concentração de  $\text{CO}_2$  nos gases da combustão. Será, inclusivamente, de assumir que no início da descida a maioria das partículas terão deixado de existir.

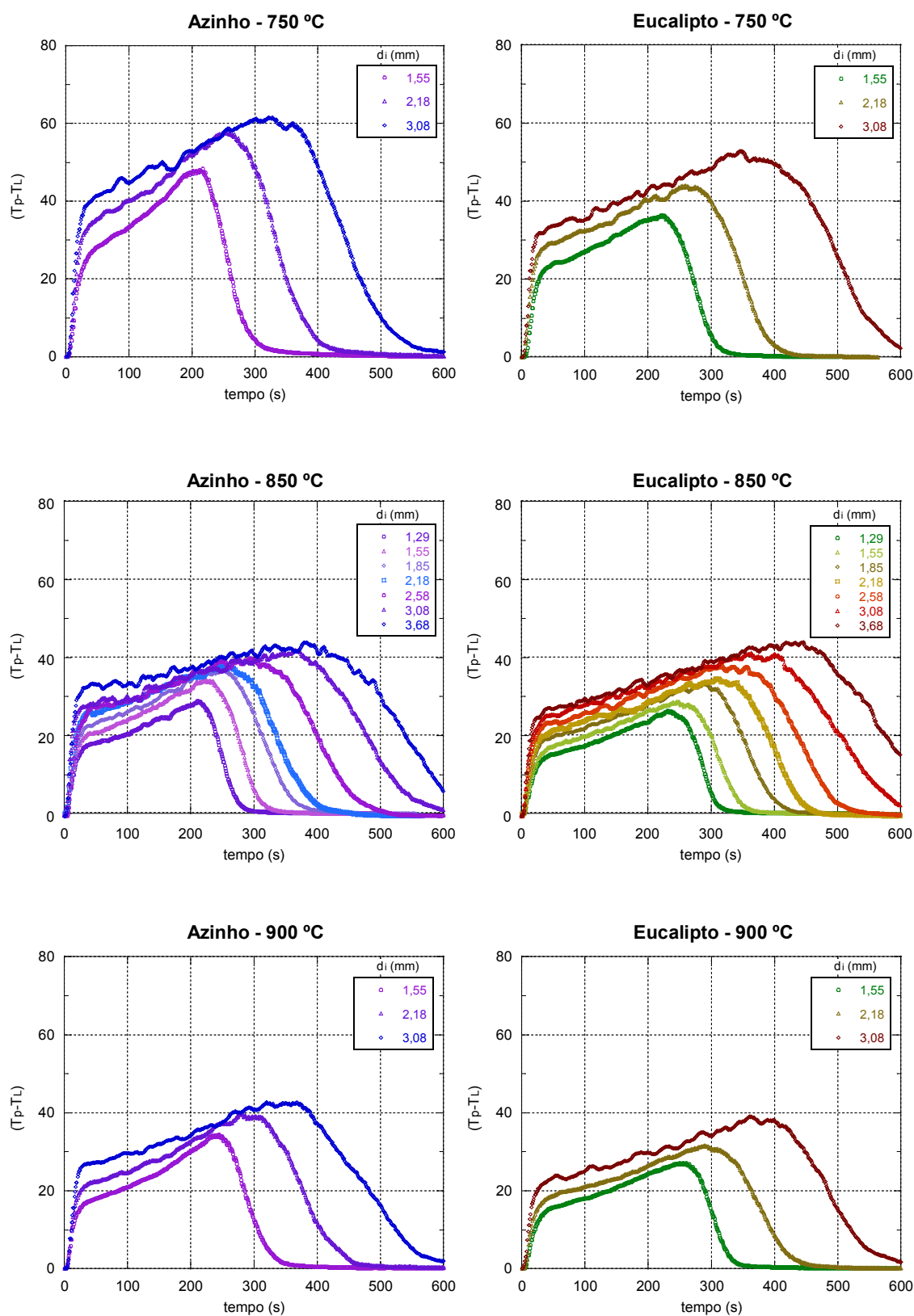


Figura 7.2 – Evolução da diferença de temperaturas  $\Delta T_{pL}$  ao longo do tempo, para os carvões de azinho e eucalipto.

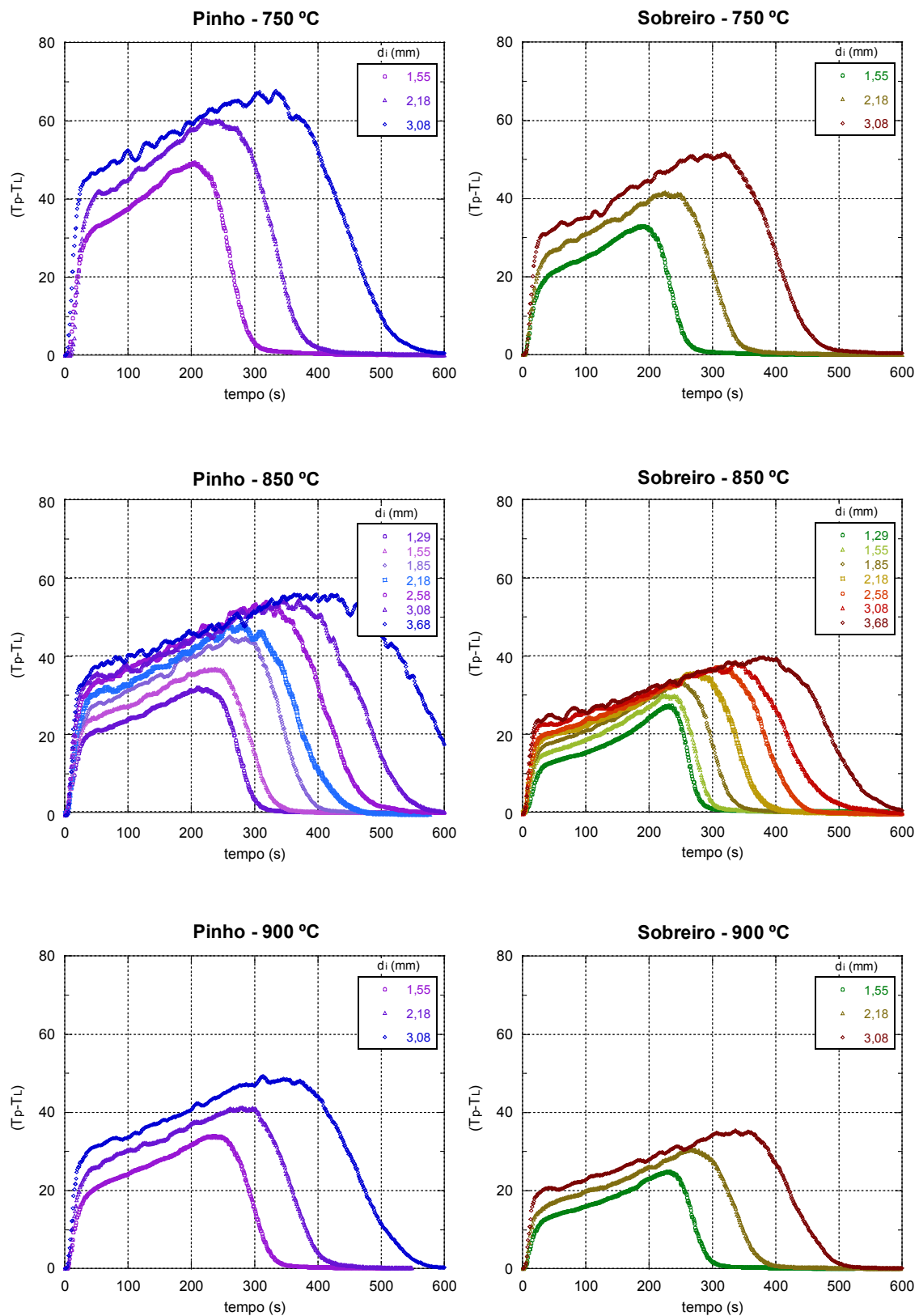


Figura 7.3 – Evolução da diferença de temperaturas  $\Delta T_{pL}$  ao longo do tempo, para os carvões de pinho e sobreiro.

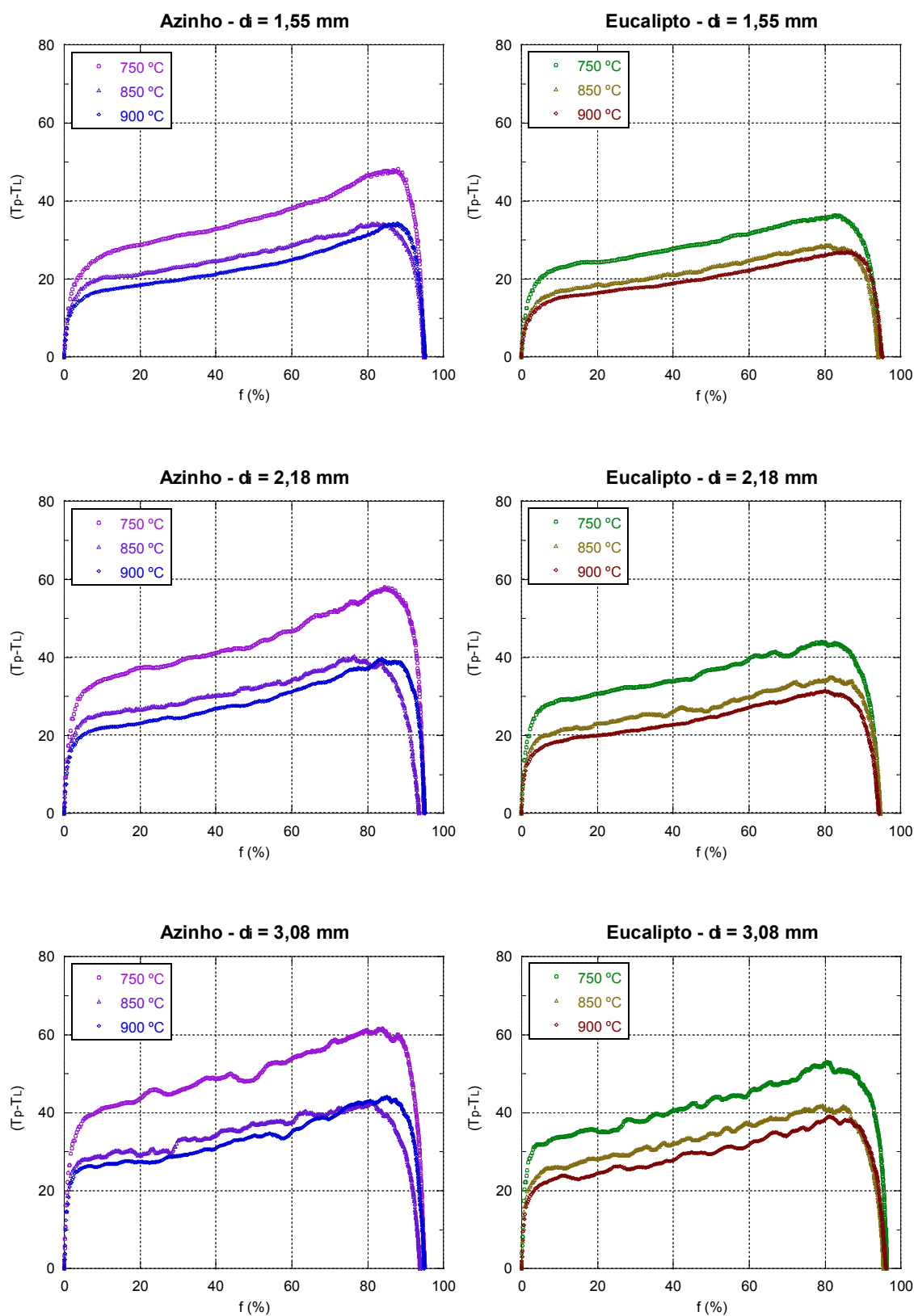


Figura 7.4 – Diferença de temperaturas  $\Delta T_{pL}$  em função da fração queimada, para os carvões de azinho e eucalipto.

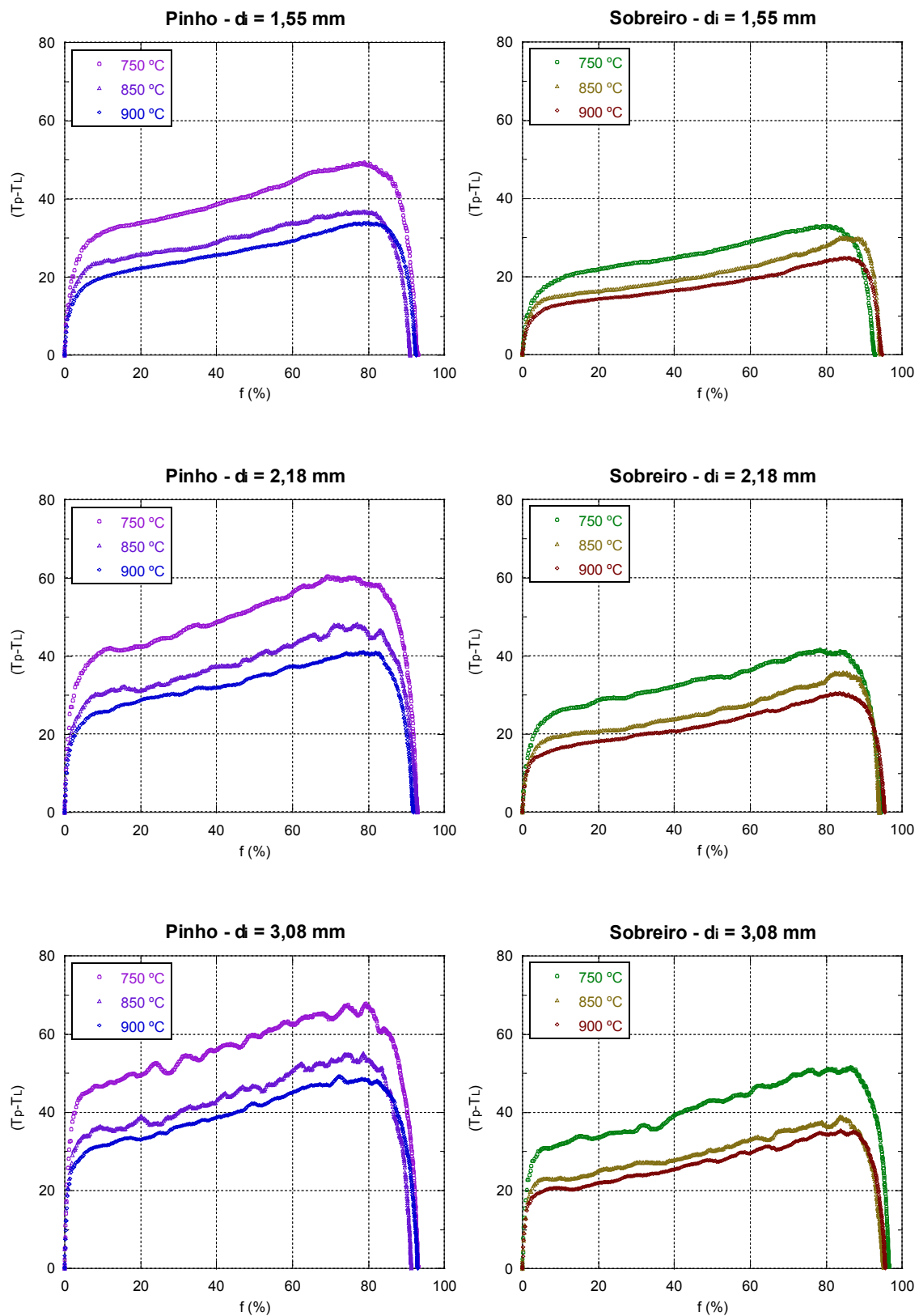


Figura 7.5 – Diferença de temperaturas  $\Delta T_{pL}$  em função da fração queimada, para os carvões de pinho e sobreiro.

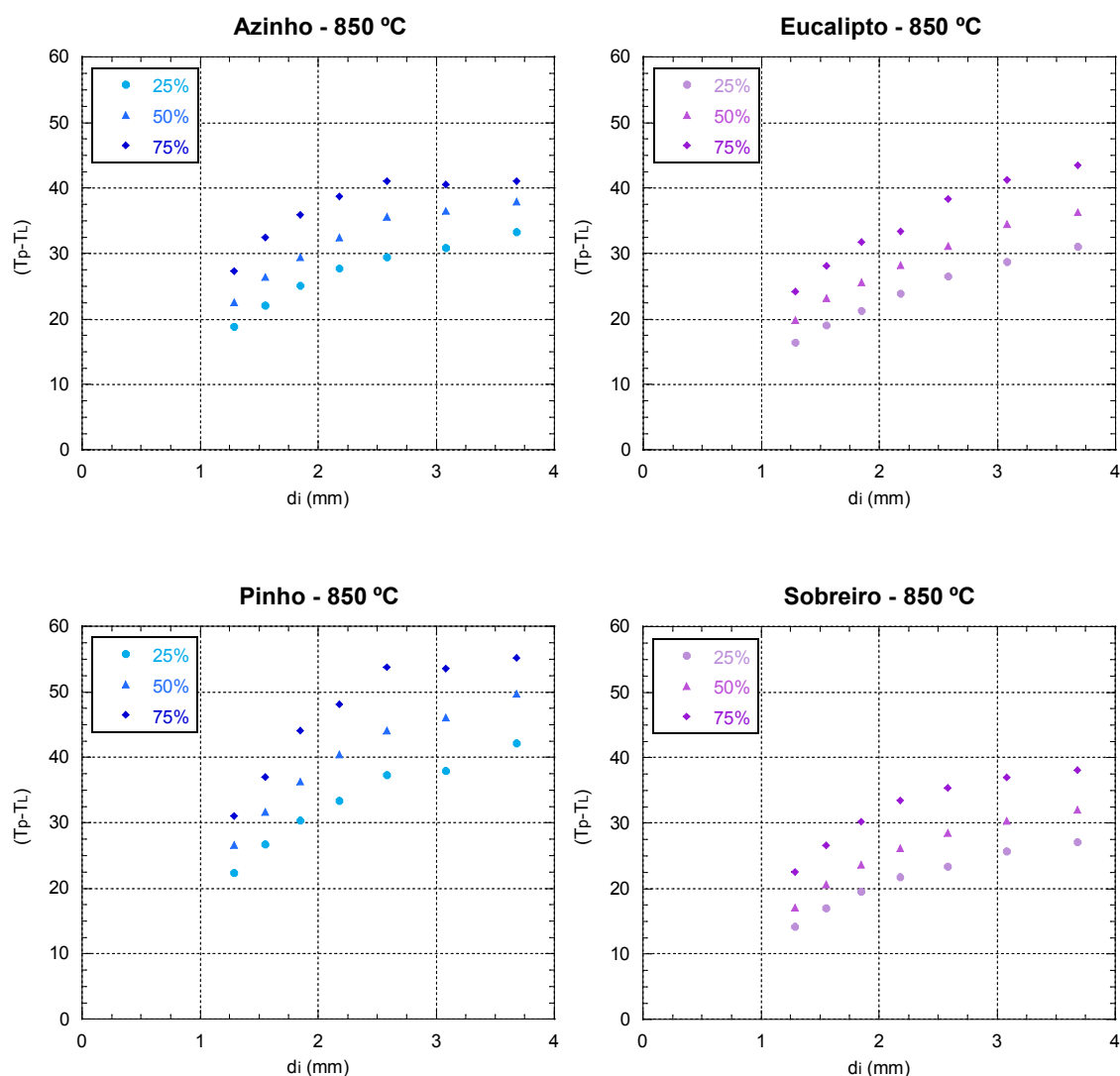


As Figuras 7.4 e 7.5 representam a diferença de temperaturas  $\Delta T_{pL}$  em função da fração queimada  $f$ , favorecendo a comparação entre as diferentes temperaturas nominais do leito para cada tamanho de partícula e para cada carvão. Também aqui se optou por representar apenas um ensaio excluindo-se as repetições.

Nestas figuras volta a observar-se a fase inicial de aquecimento das partículas. Verifica-se que a fração queimada necessária para o aquecimento é de cerca de 5 %, notando-se uma esperada mas pequena variação com o tamanho das partículas; diâmetros maiores necessitam de uma maior fração queimada para o aquecimento. Segue-se um aumento aproximadamente linear da temperatura das partículas relativamente à do leito, à medida que a fração queimada aumenta e o tamanho das partículas diminui. Nesta fase verifica-se que o  $\Delta T_{pL}$  é maior para temperaturas do leito mais baixas, o que se pode justificar pela diminuição da resistência de transferência de calor com o aumento da temperatura. As representações gráficas terminam numa queda quase vertical que anula a diferença de temperatura. Esta queda abrupta corresponde à extinção das partículas totalmente consumidas e ocorre próxima dos 80 % de fração queimada, sendo mais intensa no caso do azinho e mais suave no caso do pinho.

Na Figura 7.6 representam-se, para os quatro carvões, os valores médios das diferenças de temperaturas  $\Delta T_{pL}$ , encontrados às frações queimadas de 25, 50 e 75 %, em função dos diâmetros iniciais das partículas. Tendo em conta o maior número de tamanhos diferentes ensaiados, optou-se por representar apenas os resultados obtidos para a temperatura nominal do leito de 850 °C.

Nesta figura pode observar-se a amplitude de variação da temperatura da partícula, entre as frações queimadas referidas, para cada tamanho de partícula ensaiado. Verifica-se que esta amplitude aumenta com o tamanho inicial das partículas até um diâmetro intermédio e tende a diminuir para os tamanhos maiores. Essa redução não é observável no caso do eucalipto, podendo no entanto ocorrer para tamanhos acima dos que foram ensaiados. Observando em particular os pontos correspondentes à fração queimada de 75%, que são próximos dos valores máximos de  $\Delta T_{pL}$ , verifica-se que o seu valor aumenta com o tamanho da partícula. Tendo em conta a evolução da relação entre estes e o diâmetro inicial das partículas, esta parece indicar que a partir de certo tamanho de partícula o valor máximo de  $\Delta T_{pL}$  estabilizará.



**Figura 7.6 – Valores médios de  $\Delta T_{pL}$ , às frações queimadas de 25, 50 e 75%, em função do tamanho inicial das partículas, para uma temperatura nominal do leito de 850°C.**

Na Tabela 7.1 encontram-se listados os valores máximos da diferença de temperaturas  $\Delta T_{pL}$  obtidos para cada condição de ensaio: para cada carvão, para cada temperatura nominal do leito e para cada tamanho inicial das partículas.

Esta tabela em conjunto com as figuras anteriores permite resumir as seguintes conclusões: o valor de  $\Delta T_{pL}$  aumenta com o tamanho das partículas e diminui com o aumento da temperatura do leito, concordando com o modelo de Manovic et al. (2008). A variação com o tamanho das partículas está de acordo com os resultados de Tamarin et al. (1982) e Prins e van Swaaij (1990), mas em desacordo com os de La Nauze e Jung (1983) e Komatina et al. (2005), por exemplo.

Comparando os diferentes carvões, o carvão de pinho é o que apresenta maiores valores de  $\Delta T_{pL}$ , tendo-se encontrado um valor máximo de 70,7 °C, e o carvão de sobreiro é o que apresenta menores valores de  $\Delta T_{pL}$ , atingindo-se um valor máximo de 51,6 °C.

**Tabela 7.1 – Valores máximos de  $\Delta T_{pL}$  obtidos para cada temperatura do leito e para cada diâmetro inicial das partículas.**

$T_L$ (°C)	$d_i$ (mm)	Azinho	Eucalipto	Pinho	Sobreiro
750	1,55	48,99	37,09	49,40	35,46
	2,18	58,26	46,51	60,45	43,20
	3,08	62,36	52,95	70,74	51,58
850	1,29	29,46	26,36	31,98	28,40
	1,55	34,43	29,90	38,06	30,42
	1,85	38,41	33,85	46,16	34,99
	2,18	40,37	35,06	49,41	38,52
	2,58	42,84	40,96	55,21	39,01
	3,08	42,56	43,57	55,08	39,49
	3,68	44,63	45,66	57,63	40,29
900	1,55	34,28	27,47	33,93	24,86
	2,18	40,67	31,77	42,24	31,23
	3,08	44,06	39,02	49,27	35,39

Tal como já foi referido para o tempo de aquecimento das partículas, a comparação dos valores de  $\Delta T_{pL}$  entre os diferentes carvões indica uma dependência com a massa específica do carvão. Pode-se afirmar que as partículas de carvões com maior massa específica demoram mais tempo a aquecer e atingem temperaturas mais altas. Ou seja apesar de os gases serem piores condutores térmicos que os sólidos, as partículas menos densas e por isso mais porosas, aquecem mais depressa pois a influência da sua menor capacidade calorífica sobrepõe-se ao efeito da sua pior condutibilidade térmica. A relação entre a massa específica e a temperatura das partículas concorda com os resultados obtidos por Varunkumar et al. (2011).

Note-se que os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos com base no modelo apresentado no início do capítulo que está em fase de validação. Ainda assim os resultados encontram-se dentro dos valores esperados e apresentam coerência física. Comparativamente com os resultados apresentados por exemplo por Komatina et al. (2005), os aqui obtidos são substancialmente mais baixos, no entanto, tendo em conta as diferenças dos carvões utilizados, os tamanhos das partículas e a técnica experimental utilizada, essas diferenças podem ser razoáveis.

### **7.3 Determinação da Temperatura das Partículas com a Queima a CO<sub>2</sub> Próximo da Partícula**

---

Analizando os vários trabalhos de diferentes autores que abordam a determinação da temperatura das partículas, encontram-se divergências nomeadamente no que se refere aos modos de transferência de calor a partir da partícula e ao calor da combustão que é fornecido à partícula. Tendo em conta que estes fatores influenciam diretamente a temperatura da partícula, é de extrema importância a sua definição.

No que diz respeito à forma como o calor flui da partícula para o leito a maioria dos autores considera dois mecanismos: convecção e radiação. No modelo agora apresentado considerou-se a transferência de calor por condução e radiação. Não se considerou a transferência de calor por convecção pela mesma razão que não se considerou a transferência de massa por convecção: porque se assumiu que a transferência de oxigénio das bolhas até às partículas, através de fase densa, ocorre por difusão devido aos movimentos relativos entre as partículas de combustível e o gás que se escoia por entre as partículas de areia da fase densa serem pouco significativos. O trabalho experimental de Palchonok (1998) permitiu-lhe concluir que, na combustão de uma partícula de combustível em leito fluidizado, a parte convectiva é da ordem de 0,5 – 1,7 % do coeficiente global de transferência de calor, sendo por isso desprezável.

Em relação ao calor de combustão que é fornecido à partícula, o modelo apresentado considera que é o correspondente à reação  $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$  assumindo que o CO se afasta para queimar a CO<sub>2</sub> longe da partícula. No entanto, alguns autores como Hayhurst e Parmar (1998), Adánez et al. (2001), Dennis et al. (2005), entre

outros, consideram que uma fração  $\chi$  do carbono queima a  $\text{CO}_2$  suficientemente próximo da partícula para influenciar a sua temperatura. Assim, sendo  $\Delta h_1$  (-32797 kJ/kg) a entalpia da reação de queima do carbono a  $\text{CO}_2$  e  $\Delta h_2$  (-9211 kJ/kg) a entalpia da reação de queima do carbono a  $\text{CO}$ , o calor de combustão junto à partícula será nestas circunstâncias

$$\Delta h' = \Delta h_2 + \chi(\Delta h_1 - \Delta h_2) \quad (7.10)$$

O valor de  $\chi$  foi determinado por Hayhurst e Parmar (1998) para variadas condições de queima de esferas de grafite em leito fluidizado. Os autores estudaram a influência de diversos fatores tendo observado que  $\chi$  diminui com o aumento do tamanho das partículas constituintes da fase densa e aumenta com a temperatura do leito. Adánez et al. (2001) consideraram que o calor de combustão fornecido à partícula era 71 % do da combustão do carbono a  $\text{CO}_2$ . Dennis et al. (2005) estimaram o valor de  $\chi$  a partir dos resultados de Hayhurst e Parmar (1998) em condições de fluidização semelhantes, para determinar a temperatura das partículas de carvão. Posteriormente Dennis et al. (2006), ao estudarem a transferência de massa durante a combustão de diferentes carvões em leito fluidizado, determinaram o valor de  $\chi$  de modo idêntico.

A possibilidade de uma parte do carbono queimar a  $\text{CO}_2$  próximo da partícula foi tida em conta no presente trabalho e o estudo da temperatura das partículas foi repetido para abranger esse caso. Para tal, o valor da fração do carbono ( $\chi$ ) que queima a  $\text{CO}_2$  próximo da partícula também foi estimado com base no trabalho de Hayhurst e Parmar (1998), à semelhança do que fizeram os autores atrás referidos. Tiveram-se em conta as diferenças entre as condições de fluidização em que os dados foram obtidos e as utilizadas neste trabalho, por forma a obter-se uma aproximação fiável.

De acordo com os resultados de Hayhurst e Parmar (1998) são dois os fatores preponderantes na definição do valor de  $\chi$ : a temperatura das partículas de combustível e o tamanho das partículas constituintes da fase densa. Relativamente à temperatura das partículas de carvão, sendo esse o objetivo do cálculo, efetuou-se uma primeira iteração para obter uma aproximação do seu valor. A partir desses resultados tomaram-se as médias das temperaturas das partículas para cada temperatura do leito. Em relação ao tamanho das partículas de areia, os referidos autores apresentam resultados para os

diâmetros médios 222-364  $\mu\text{m}$  e 417-571  $\mu\text{m}$ . Em comparação, o diâmetro médio da areia utilizada neste trabalho situa-se entre esses: 300-355  $\mu\text{m}$ . Assim, com a temperatura média das partículas e interpolando entre os diâmetros médios da areia, determinaram-se os valores aproximados de  $\chi$ . Os resultados encontram-se listados na Tabela 7.2.

**Tabela 7.2 – Frações do carbono que queima a  $\text{CO}_2$  próximo da partícula. Valores estimados a partir de Hayhurst e Parmar (1998).**

$T_L$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\chi$
750	0,42
850	0,71
900	0,84

A temperatura das partículas de carvão em cada instante dos ensaios de queima foi novamente determinada pela equação 7.9, mas agora com  $\Delta h'$  dado pela equação 7.10. Como era esperado, os resultados obtidos mostraram que, se o calor da queima do carbono a  $\text{CO}_2$  afetar a temperatura das partículas, esta terá um valor consideravelmente maior. No entanto, as curvas da sua evolução, quer no tempo, quer com a fração queimada, mantêm a sua forma inalterada.

Para permitir observar as diferenças na evolução de  $\Delta T_{pL}$ , apresentam-se os gráficos da Figura 7.7 referentes aos dois carvões com maiores e menores valores de  $\Delta T_{pL}$ , pinho e sobreiro respetivamente. Omitem-se as representações relativas aos restantes carvões por serem semelhantes a estas. Para cada tamanho das partículas de carvão, representam-se as curvas agora obtidas de  $\Delta T_{pL}$  em função da fração queimada  $f$  e as que foram obtidas quando se considerou que a queima a  $\text{CO}_2$  se dava longe das partículas. Para não sobrecarregar as figuras representam-se apenas 20 % dos pontos de cada ensaio e omitem-se as repetições.

Continua a verificar-se o aumento de  $\Delta T_{pL}$  com o tamanho das partículas, mas agora já não diminui com a temperatura do leito. Para estes valores de  $\chi$ , verifica-se inclusivamente que  $\Delta T_{pL}$  é independente da temperatura do leito ao longo de quase toda a queima. Tendo em conta que cada gráfico diz respeito a um só tamanho de partículas, isto quer dizer que para uma dada quantidade de carbono queimado a diferença de temperatura entre as partículas e o leito é a mesma qualquer que seja a temperatura do leito.

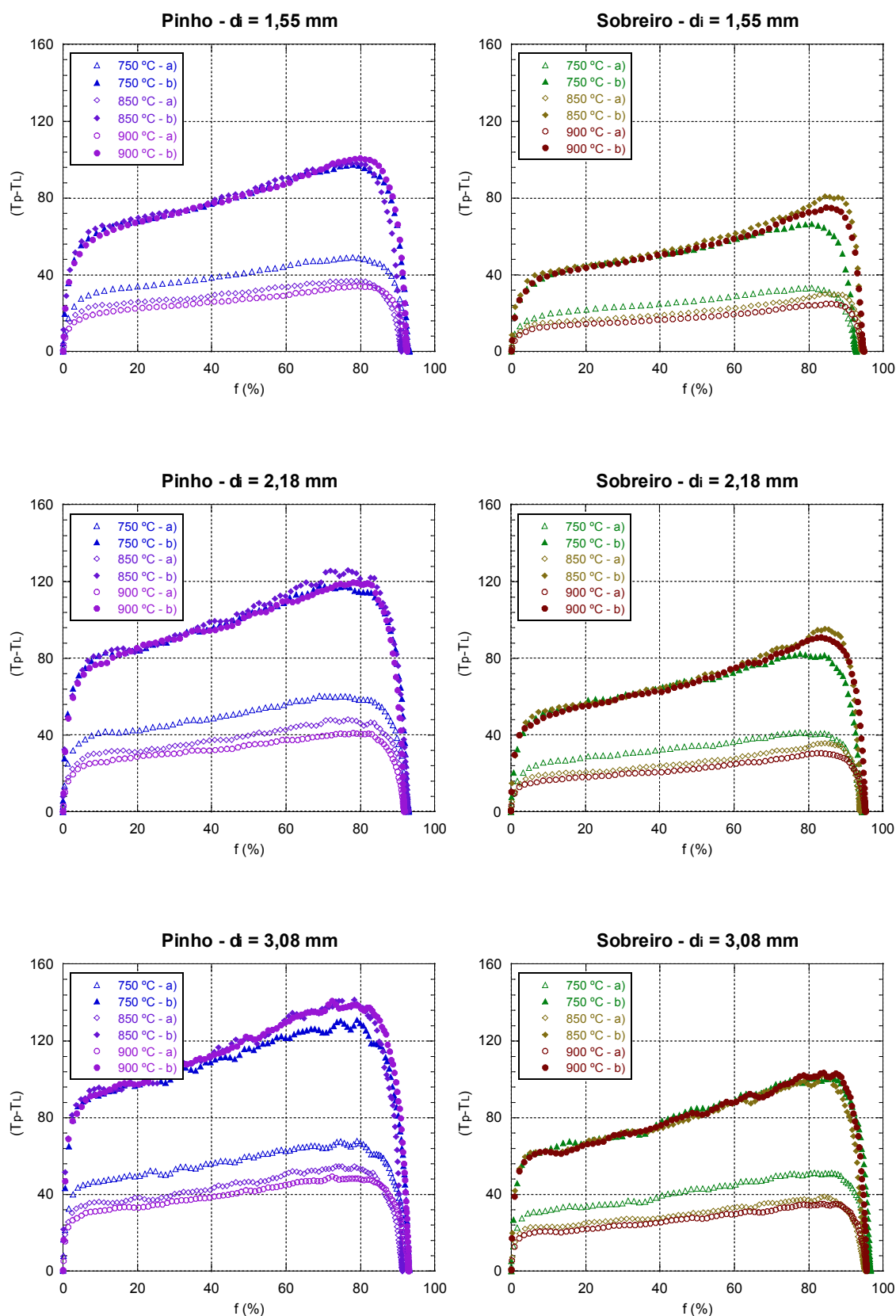


Figura 7.7 – Diferença de temperaturas  $\Delta T_{pL}$  em função da fração queimada, para os carvões de pinho e sobreiro: a) considerando que  $\chi$  tem valor nulo; b) considerando que  $\chi$  toma os valores da Tabela 7.2.

Do mesmo modo, Dennis et al. (2005) também não observaram variação das  $\Delta T_{pL}$  com a temperatura do leito. Esta é uma observação interessante que permite concluir que o aumento do calor fornecido às partículas é compensado pelo aumento das perdas por radiação. Ou seja, segundo Hayhurst o aumento da temperatura do leito faz com que a queima direta a  $\text{CO}_2$  aumente ( $\chi$  aumenta) mas verifica-se que, em compensação, o peso da transferência de calor por radiação varia no mesmo sentido, aumentando as perdas das partículas de tal modo que a diferença de temperaturas partícula/leito se mantém.

Na Tabela 7.3 apresentam-se os novos valores máximos da diferença de temperaturas  $\Delta T_{pL}$  obtidos para cada condição de ensaio: para cada carvão, para cada temperatura nominal do leito e para cada tamanho inicial das partículas.

**Tabela 7.3 – Valores máximos de  $\Delta T_{pL}$  obtidos para cada temperatura do leito e para cada diâmetro inicial das partículas, considerando os valores de  $\chi$  dados pela Tabela 7.2.**

$T_L$ (°C)	$d_i$ (mm)	Azinho	Eucalipto	Pinho	Sobreiro
750	1,55	97,36	74,32	97,92	71,19
	2,18	114,38	92,11	118,16	85,85
	3,08	121,29	103,79	136,20	101,37
850	1,29	79,76	71,63	86,14	77,09
	1,55	92,33	80,72	101,52	81,94
	1,85	102,23	90,74	121,63	93,52
	2,18	106,80	93,55	129,06	109,48
	2,58	112,68	108,12	142,92	103,06
	3,08	111,85	114,28	142,08	103,96
	3,68	116,64	119,17	147,73	105,68
900	1,55	102,04	82,53	100,68	74,98
	2,18	119,02	94,28	122,88	92,84
	3,08	127,51	113,77	140,88	103,92

Analisando esta tabela observa-se que a temperatura máxima atingida pelas partículas aumenta com o tamanho das partículas mas, como já tinha sido observado na



figura, não apresenta uma tendência definida de variação com a temperatura do leito. As partículas de carvão de pinho são as que atingem temperaturas mais elevadas, chegando o diferencial ao máximo de 148 °C. O carvão onde as partículas aquecem menos é o de sobreiro, onde o diferencial não ultrapassa os 106 °C. Observa-se novamente a já referida dependência de  $\Delta T_{pL}$  com a massa específica do carvão: as partículas de carvões com maior massa específica atingem temperaturas mais altas.

Note-se que os resultados agora apresentados foram obtidos com base no pressuposto do carbono queimar a  $\text{CO}_2$  suficientemente próximo das partículas para uma parte do calor libertado por essa reação influenciar a temperatura destas. O valor de  $\chi$ , que corresponde a essa parte do calor, foi determinado por aproximação aos resultados obtidos por outros autores. Como tal, estes resultados não devem ser encarados como exatos e servem para evidenciar a necessidade de mais investigação no sentido de aprofundar o conhecimento da combustão em leito fluidizado e concretamente no que diz respeito à determinação e medição da temperatura das partículas de combustível.



## **8 EFEITOS DA FRAGMENTAÇÃO E NÃO ESFERICIDADE DAS PARTÍCULAS**

---

O trabalho desenvolvido até aqui considera que o número de partículas no leito, ao longo da combustão, se mantém constante. Para além disso, o modelo de combustão adotado considera que as partículas de carvão são esféricas. Na verdade nenhuma destas aproximações corresponde à realidade, as partículas fragmentam dividindo-se em partículas de menor tamanho e a sua forma dificilmente se aproxima à de uma esfera. Isto traduz-se numa avaliação errada da área superficial de reação das partículas que tem implicações sobre os resultados obtidos, cujos valores necessitam de correção.

### **8.1 Estudo do Efeito da Fragmentação Primária**

---

Ao longo deste trabalho, já foi por diversas vezes referida a importância dos períodos transitórios, inicial e final da queima, para o estudo da combustão de cargas de carvão. Quando as partículas de carvão são inseridas no leito sofrem um choque térmico após o qual a sua temperatura evolui, ultrapassando a temperatura do leito devido às trocas de calor com o leito e à reação exotérmica na sua superfície. Neste período, as tensões térmicas geradas na estrutura das partículas e o aumento da pressão no seu interior, devido à libertação de voláteis que não se libertaram no processo de pirólise, provocam a sua fragmentação em partículas de menor tamanho. Neste fenómeno distingue-se a fragmentação primária, a que ocorre logo após a entrada das partículas no leito, e a fragmentação secundária. Esta pode ocorrer ao longo de toda a queima em consequência da fragilização da estrutura das partículas, que resulta do consumo do carbono e que, por sua vez, promove o aumento do tamanho dos poros.

A ocorrência da fragmentação reduz o tamanho médio das partículas de carvão, o que se traduz num aumento da área superficial disponível para a reação. Assim, quando na análise dos resultados dos ensaios de queima de cargas de carvão não se entra em conta com este fenómeno, a sua ocorrência traduz-se numa falsa diminuição da resistência global da reação.

A importância deste fenómeno pode ser avaliada pela profusão de trabalhos que diversos autores têm publicado sobre este assunto. Alguns desses trabalhos, Waters (1975), Gibbs e Hedley (1979), Chirone et al. (1982), analisam a fragmentação como parte do processo de redução do tamanho das partículas que leva a perdas do combustível por elutriação dos finos. O ruído causado pela quebra das partículas, que se assemelha a estalidos, é referido no trabalho de Peel e Santos (1980) e segundo os autores, tornava-se especialmente intenso para partículas de tamanho superior a 4 mm. Pinho e Guedes de Carvalho (1984) utilizaram este fenómeno para justificar a forma da evolução de  $1/K$  versus  $d$  apresentada por Ross e Davidson (1982). Segundo Stubington e Moss (1995) a fragmentação que ocorre nos primeiros instantes deve-se ao choque térmico e a fragmentação que ocorre no primeiro 1/3 da queima deve-se ao aumento da pressão interna.

A fragmentação secundária, que muitas vezes é tida como menos relevante, foi estudada por Chirone et al. (1989) tendo estes autores concluído que só tem influência significativa se ocorrer na fase inicial da combustão e se a fração de partículas afetadas for superior a 75 %. Cui e Stubington (2001) afirmam que, para os carvões por eles estudados, o diâmetro crítico das partículas acima do qual a fragmentação secundária ocorre é de 2 mm. Por seu turno, Moreira (2007), ao estudar a fragmentação de partículas de carvão de pinheiro manso (*Pinus pinea*), não encontrou evidências experimentais da ocorrência desta fragmentação.

Trabalhos como os de Scala et al. (2006), Senneca et al. (2009) e Rangel e Pinho (2009) procuram caracterizar a ocorrência deste fenómeno em diferentes combustíveis sólidos, em diferentes condições de queima e avaliar a sua influência sobre a combustão. Sudhakar et al. (2008) avaliaram a influência do tamanho e da forma de partículas de madeira na fragmentação e concluíram que as partículas com uma forma inicial cilíndrica sofrem um grau de fragmentação maior. Cui et al. (2009) afirmam que a temperatura do leito fluidizado tem grande influência sobre a fragmentação primária e aplicaram um método de redes neuronais aos dados experimentais para desenvolver um modelo de previsão da distribuição dos tamanhos das partículas.

### 8.1.1 Modelo de Fragmentação

O estudo da fragmentação realizado neste trabalho baseou-se no modelo apresentado por Pinho (2006) para estudar a influência desse fenómeno na taxa de combustão de cargas de partículas em leito fluidizado.

Como já foi referido, a ocorrência da fragmentação diminui o tamanho das partículas que compõem uma carga, sendo por isso necessário corrigir o diâmetro médio das partículas para incluir o efeito do fenómeno na determinação da taxa de queima. O referido modelo apresenta a seguinte expressão para efetuar essa correção

$$d_{corr} = d_i \frac{(1 - f)^{1/3}}{\left(\sum_j \frac{N_j}{N_c}\right)^{1/3}} \quad (8.1)$$

Nesta equação,  $d_i$  representa o diâmetro inicial das partículas que constituem a carga,  $f$  a fração queimada,  $N_c$  corresponde ao número inicial de partículas e  $N_j$  é o número de partículas que constituem uma fração  $j$  do tamanho inicial. Assume-se, portanto, que uma dada carga de partículas de diâmetro inicial  $d_i$  se fragmentou numa série de frações de tamanho  $d_{ij}$  com  $N_j$  partículas em cada fração.

Em face da análise proposta no modelo de fragmentação, o diâmetro das partículas que, na ausência de fragmentação, se relaciona com a fração queimada por

$$d = d_i(1 - f)^{1/3} \quad (8.2)$$

para ter em conta a quebra das partículas, é corrigido dividindo-o pelo fator

$$\left(\sum_j \frac{N_j}{N_c}\right)^{1/3} \quad (8.3)$$

O número de partículas que constitui uma carga ( $N_c$ ) é definido pela expressão 2.38, enquanto o número de partículas de uma determinada fração de tamanho ( $N_j$ ) é obtido experimentalmente.

Se se conjugarem as expressões 2.38 e 2.48 pode-se escrever

$$\frac{1}{K} = \frac{2d^2 N_c \pi}{A_t U k'} \quad (8.4)$$

onde  $N_c \pi d^2$  representa a área superficial de reação de uma carga de  $N_c$  partículas com um diâmetro médio  $d$ . A fragmentação faz com que esta área superficial aumente devido ao aumento do número de partículas que passa a ser  $N = \sum_j N_j$ , apesar de o diâmetro médio diminuir para  $d_{corr}$ . Assim a resistência global à queima pode ser corrigida para ter em conta a fragmentação, corrigindo a área superficial de reação.

$$\frac{1}{K_{corr}} = \frac{2d_{corr}^2 N \pi}{A_t U k'} \quad (8.5)$$

Tendo em conta as expressões 8.1, 8.4 e 8.5 facilmente se conclui que a correção da constante global da reação pode ser efetuada pela seguinte expressão

$$K_{corr} = \frac{1}{(N/N_c)^{1/3}} K \quad (8.6)$$

A razão de fragmentação  $\sigma_f$  foi definida por Pinho (2006) como a razão entre o número de partículas antes e após a fragmentação e também pode ser relacionada com a razão entre o diâmetro médio das partículas na ausência do fenómeno ( $d$ ) e o diâmetro médio corrigido ( $d_{corr}$ ).

$$\sigma_f = \sum_j \frac{N_j}{N_c} = \frac{N}{N_c} = \left( \frac{d}{d_{corr}} \right)^3 \quad (8.7)$$

Pode-se então escrever

$$K_{corr} = \frac{1}{\sigma_f^{1/3}} K \quad (8.8)$$

### 8.1.2 Ensaios de Fragmentação

Para determinar da razão de fragmentação de cada um dos carvões foram realizados ensaios com paragem da queima. Estes ensaios foram realizados nas mesmas condições dos ensaios de queima anteriormente descritos. O leito era aquecido até à temperatura desejada e fluidizado por um caudal de ar que correspondia a uma velocidade superficial de  $2U_{mf}$ . Uma vez estabilizada a temperatura do leito era introduzida uma carga de 4 gramas de partículas de carvão que tinham sido manualmente contadas. Deste modo ficava-se a conhecer com exatidão o valor de  $N_c$ .

Ao fim de um tempo previamente estabelecido o caudal de ar era substituído por um caudal de azoto ( $N_2$ ) e a saída do leito era abafada. Deixava-se o leito arrefecer nessas condições ao longo de várias horas e, assim que a temperatura o permitia, aspirava-se o conjunto de partículas de inertes e de carvão do interior do leito. Procedia-se à peneiração dessas partículas por um período de 4 minutos, para separar os inertes do carvão e de modo a separar as partículas de carvão por frações de tamanho. As partículas de cada fração de tamanho eram finalmente contadas e pesadas, ficando-se assim a saber o valor de  $N_j$ .

Tendo em conta a morosidade de cada um destes ensaios e o elevado consumo de azoto que acarretavam, não foram realizados ensaios para todas as temperaturas e tamanhos de partículas utilizados neste trabalho. Geralmente o arrefecimento do leito, até que se pudessem retirar as partículas do seu interior, prolongava-se por mais de 12 horas, tornando praticamente impossível realizar mais do que um ensaio por dia. Foram ensaiadas apenas as partículas de maior diâmetro médio, 3,68 mm, para uma temperatura do leito de 850 °C.

Esta opção fundamentou-se em resultados de trabalhos anteriores. Zhang et al. (2002) mostraram que a fragmentação primária de partículas de carvão com diâmetros abaixo de 4 mm é pouco influenciada pelo tamanho das partículas. Moreira (2007), que usou partículas de carvão de pinheiro manso com diâmetros menores que 4 mm, também não encontrou uma correlação entre o grau de fragmentação primária e o tamanho das partículas. O trabalho de Kosowska-Galacbowska e Luckos (2009) também confirma esse facto. Relativamente à temperatura, é de esperar que ao aumento desta corresponda um maior grau de fragmentação (Zhang et al., 2002; Cui et al., 2009;

Kosowska-Galacbowska e Luckos, 2009), no entanto Rangel e Pinho (2009), que utilizaram temperaturas entre 600 e 750 °C, consideram os resultados experimentais inconclusivos no que concerne à influência da temperatura na fragmentação.

Tendo em conta a já referida preponderância da influência da fragmentação primária optou-se por debruçar este estudo sobre esse tipo de fragmentação e, nesse sentido, efetuaram-se as paragens da queima 30 s após a introdução das partículas. A escolha deste intervalo de tempo teve por base o período de aquecimento das partículas observado no Capítulo 7, que foi de cerca de 30 s. Rangel e Pinho (2009) também utilizaram este intervalo de tempo para a determinação da fragmentação primária, o que possibilita a comparação de resultados. Adicionalmente foram realizados alguns ensaios com paragem da queima imediatamente após a introdução das partículas.

Foram realizados dois ensaios para cada carvão. Tendo em conta a reprodutibilidade observada, quer nestes resultados, quer nos resultados de ensaios idênticos de outros autores (Marques, 2007; Moreira, 2007), não se considerou necessário efetuar mais repetições. Para a peneiração foi selecionado um conjunto de quatro peneiros da norma ASTM, que permitiu obter uma distribuição granulométrica pelas frações de tamanho apresentadas na Tabela 8.1.

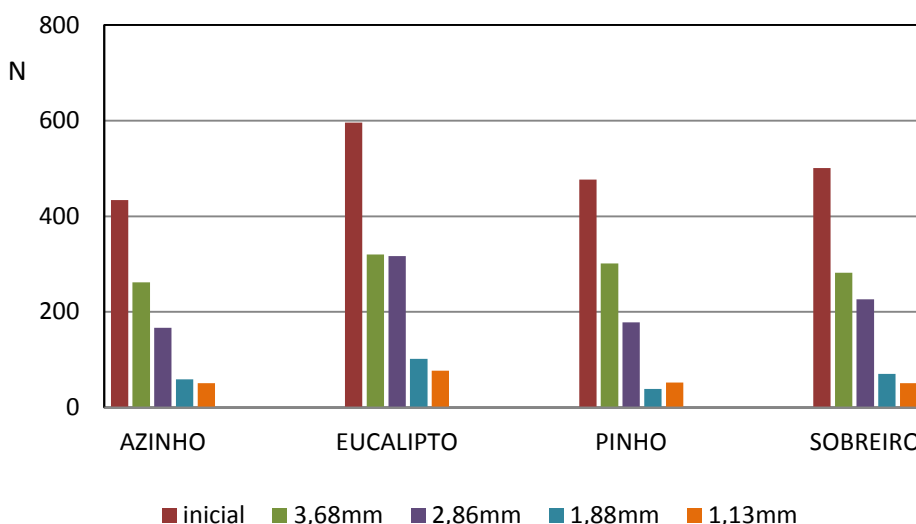
**Tabela 8.1 – Peneiros e diâmetros médios das frações de tamanho obtidas após fragmentação.**

Peneiros (mm)	$d_{méd}$ (mm)
-4,00+3,35	3,68
-3,35+2,36	2,86
-2,36+1,40	1,88
-1,40+0,85	1,13

### 8.1.3 Resultados dos Ensaios de Fragmentação

Os resultados dos ensaios de fragmentação primária para cada carvão encontram-se representados graficamente na Figura 8.1. Os valores representados resultam da soma dos resultados das contagens efetuadas nos dois ensaios realizados para cada carvão. Na figura pode observar-se o número de partículas de carvão encontradas em cada um dos peneiros por comparação com o número de partículas inicial.





**Figura 8.1 – Resultados dos ensaios de fragmentação primária para cada um dos carvões. Número de partículas de cada fração de tamanho comparado com o número de partículas inicial.**

Pode-se observar que em todos os carvões a maior quantidade de partículas recuperadas corresponde às duas frações de tamanho de maior diâmetro médio. O diâmetro médio de 3,68 mm é igual ao das partículas antes da fragmentação. Assim, estes resultados sugerem que, de um modo geral, quase metade das partículas inicialmente disponíveis se partiu enquanto na restantes a fragmentação ocorreu por arranque de pequenos pedaços da partícula original, ao invés de a quebrar de maneira uniforme.

Deve-se referir que esta forma de medir a fragmentação ignora todas as partículas de carvão que passam pelo peneiro de malha mais apertada. No entanto a massa de carvão recuperada foi sempre igual ou superior a 80 % da massa inicial. A massa não recuperada pode ser atribuída, em parte ao carvão consumido, outra parte à libertação de voláteis e, por último, também está associada às partículas mais pequenas que ficaram misturadas com a areia. Dada a baixa velocidade de fluidização utilizada neste trabalho não se consideraram perdas por elutriação.

Na Tabela 8.2 são apresentados os resultados da determinação da razão de fragmentação ( $\sigma_f$ ) para cada ensaio. As diferenças encontradas entre cada ensaio do mesmo carvão são inferiores a 4 %. Verifica-se que o carvão que sofreu um maior grau de fragmentação foi o de eucalipto e, por oposição, o carvão de pinho foi o que fragmentou menos.

**Tabela 8.2 – Razões de fragmentação obtidas para cada carvão com paragem da queima a 30 s.**

Carvão	$\sigma_f$
Azinho	1,24
Eucalipto	1,37
Pinho	1,19
Sobreiro	1,26

Os resultados aqui apresentados podem ser comparados com os publicados por outros autores. Chirone et al. (1982) apresentaram resultados da fragmentação primária em leito fluidizado a 850 °C para vários tamanhos de partículas de carvão. Para as partículas com diâmetros de 1 a 3 mm obtiveram uma razão de fragmentação de 1,5. Rangel e Pinho (2009) apresentaram resultados da fragmentação primária de partículas de carvão de pinheiro manso com diâmetros iniciais de 2,2 a 3,6 mm. Utilizaram temperaturas do leito fluidizado entre 600 e 750 °C e obtiveram razões de fragmentação entre 1,3 e 1,6. Estes resultados são realmente comparáveis com os apresentados na Tabela 8.2, ainda que os valores atuais sejam ligeiramente inferiores.

Podem ser facilmente encontradas várias razões para justificar o facto de as razões de fragmentação obtidas neste trabalho serem inferiores às apresentadas pelos outros autores: as diferentes características estruturais inerentes aos tipos de carvões ou à forma como foram obtidos; a sua composição em termos do conteúdo em carbono e materiais voláteis; as condições de ensaio.

Da comparação com os resultados de Rangel e Pinho (2009), que são os mais próximos em termos do tipo de carvão, verifica-se que utilizaram temperaturas do leito mais baixas, no entanto obtiveram razões de fragmentação superiores, o que é contrário ao que seria de esperar. Porém, o carvão por eles estudado contém muito mais matérias voláteis do que os carvões aqui estudados: 19,2 % em base seca contra 3,8 % do pinho deste trabalho. Esta pode ser a razão principal pois o trabalho de Zhang et al. (2002) mostra que quanto mais matéria volátil o carvão tiver maior é a intensidade da fragmentação que ele sofre.

A maior quantidade de voláteis presente no carvão estudado pelos autores referidos está relacionada com modo como o carvão usado nos testes de combustão foi obtido.

Rangel e Pinho (2009) utilizaram carvão comercial obtido por carbonização da madeira em fornos tradicionais, a uma taxa de aquecimento inferior à dos carvões obtidos no presente trabalho. Quando o carvão é produzido num processo de pirólise com taxas de aquecimento baixas o teor de voláteis é sempre mais elevado do que quando a produção ocorre a taxas de aquecimento mais elevadas. Por outro lado, a taxa de aquecimento a que os carvões no presente trabalho foram sujeitos durante a sua produção foi suficientemente elevada para minimizar o teor em voláteis, mas não tão violenta que fragilizasse o carvão (Gibson e Gregory, 1971).

Como foi referido anteriormente, também foram realizados ensaios com paragem da queima imediatamente após a introdução das partículas no leito. Foram realizados apenas dois ensaios, um ao carvão de azinho e outro ao carvão de pinho. A fragmentação sofrida por estas partículas foi significativamente menor do que ao fim de 30 s, como se pode ver na Tabela 8.3. A diferença deve-se ao fato de, nas partículas que tiveram o leito fluidizado com ar durante 30 s, se ter iniciado a combustão o que as sujeitou a um aquecimento adicional. Estes resultados levantam a questão de qual o período de tempo ao fim do qual se pode considerar que a fragmentação primária terminou. No caso da paragem de queima imediata, as partículas são sujeitas ao choque térmico e ao aquecimento até à temperatura do leito. Já no caso da paragem da queima ao fim dos 30 s, as partículas são sujeitas adicionalmente ao aquecimento associado à reação de combustão. Em qualquer dos casos, as partículas mantiveram-se a temperaturas próximas dos 850 °C durante períodos de tempo relativamente longos, mesmo após a paragem da queima, pois o arrefecimento do leito era muito lento. Assim, também se pode pôr a hipótese de ter existido fragmentação durante essa fase, com as partículas já em atmosfera de N<sub>2</sub>.

**Tabela 8.3 – Razões de fragmentação determinadas com paragem da queima em  $t = 0$  s comparadas com as obtidas em  $t = 30$  s.**

Carvão	$\sigma_f$	
	$t = 0$	$t = 30$ s
Azinho	1,13	1,24
Pinho	1,11	1,19

No presente estudo da fragmentação considerou-se mais adequado utilizar os dados referentes à paragem de queima ao fim de 30 s. Tendo em conta o objetivo de correção do diâmetro inicial, interessa contabilizar toda a fragmentação que ocorre nos primeiros instantes da queima, independentemente de ser primária ou secundária. Refira-se que Rangel e Pinho (2009) não observaram mais fragmentação após este período. Para além disso, este intervalo de tempo é muito pequeno quando comparado com o tempo total de queima das partículas.

#### **8.1.4 Correção dos Dados Difusivos e Cinéticos Tendo em Conta a Fragmentação**

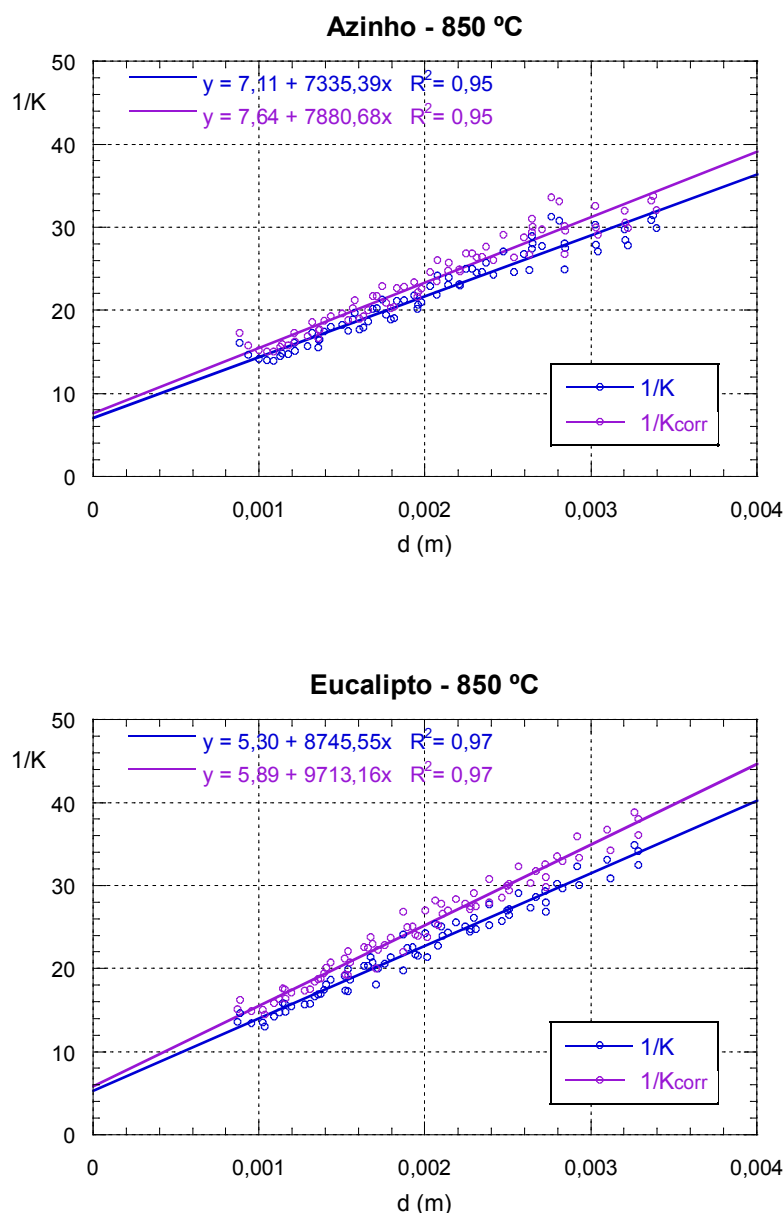
Na sequência deste estudo da fragmentação das partículas de carvão, os dados difusivos e cinéticos das reações,  $Sh$  e  $k_c$ , determinados no Capítulo 5, foram corrigidos de modo a incluir os efeitos deste fenómeno. Para tal recorreu-se ao modelo de fragmentação anteriormente apresentado e aos dados de fragmentação listados na Tabela 8.2. Esta correção foi aplicada aos dados de  $1/K$  versus  $d$  obtidos pelo método que utiliza a gama de pontos de ensaio entre os 20 e os 70 % de fração queimada. A partir desses dados corrigidos foram determinadas novas retas de ajuste e com os correspondentes declives e ordenadas na origem determinaram-se o  $Sh$  e  $k_c$  corrigidos.

Nas Figuras 8.2 e 8.3 podem comparar-se as retas de ajuste que foram determinadas ignorando os efeitos do fenómeno da fragmentação com as agora corrigidas. Note-se que, para não sobrecarregar a representação gráfica, se representam apenas 2 % dos pontos de ensaio.

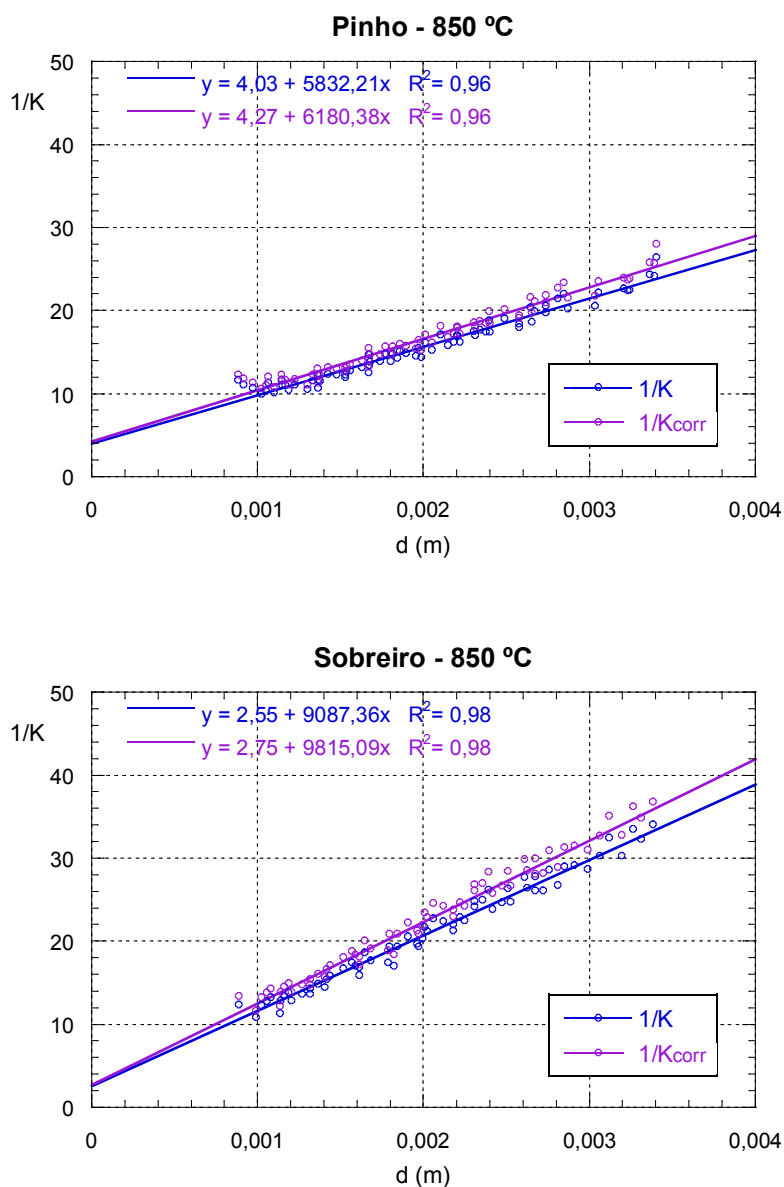
Como era de esperar, ao corrigir a resistência global da reação para incluir os efeitos da fragmentação, o seu valor aumenta. Ao ignorar-se o aumento do número de partículas devido a este fenómeno está-se a desprezar o correspondente aumento da área de reação, que surge mascarado sob a forma de uma maior reatividade do carvão. Ao corrigir o diâmetro médio das partículas está-se a aproximar a área superficial do seu verdadeiro valor e, consequentemente, o mesmo acontece com o valor de  $1/K$ .

Pode observar-se nas figuras que as retas de ajuste original e corrigida são convergentes no sentido da diminuição do tamanho das partículas, o que significa que a

correção tem maiores consequências quanto maior for o tamanho inicial. Isto está relacionado com a proporcionalidade entre tamanho e variação da área da superfície devida à quebra. Partículas maiores sofrem uma maior variação da área superficial quando quebram. No limite, se o tamanho das partículas tender para zero, a área superficial não é alterada pela fragmentação e não haverá necessidade de corrigir o diâmetro inicial.



**Figura 8.2 – Correção das retas de ajuste de  $1/K$  versus  $d$ , referentes aos carvões de azinhão e eucalipto com uma temperatura do leito de 850 °C, para incluir os efeitos da fragmentação primária.**

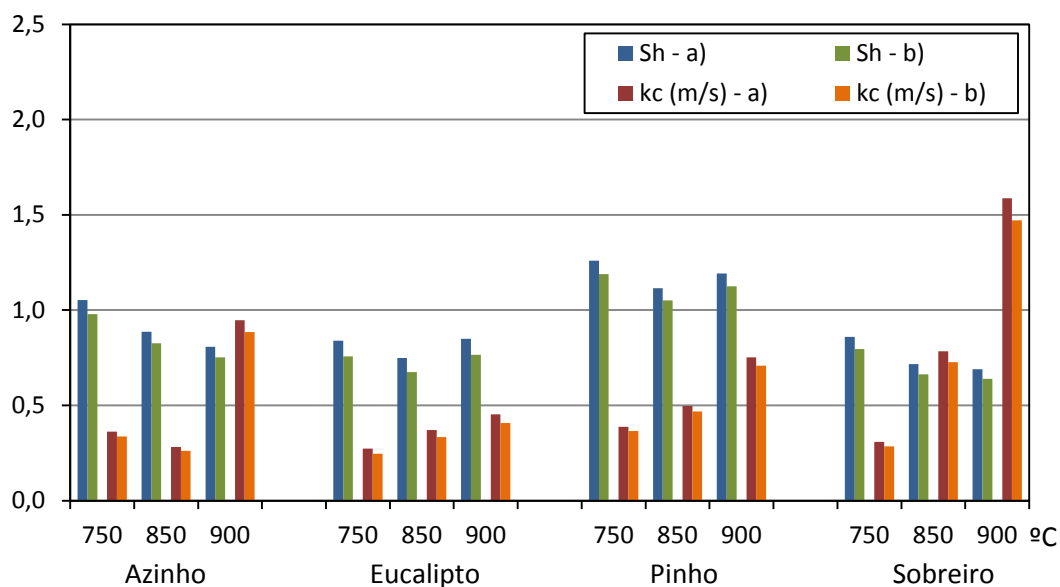


**Figura 8.3 – Correção das retas de ajuste de  $1/K$  versus  $d$ , referentes aos carvões de pinho e sobreiro com uma temperatura do leito de 850 °C, para incluir os efeitos da fragmentação primária.**

A partir destas retas de ajuste corrigidas determinaram-se os valores corrigidos do número de Sherwood e da constante superficial da taxa de reação, que são apresentados na Tabela 8.4. Apesar da variação espectável das razões de fragmentação com a temperatura, os valores de  $\sigma_f$  obtidos foram também utilizados para as temperaturas de 750 e 900 °C com o intuito de obter uma tendência de variação dos dados difusivos e cinéticos.

**Tabela 8.4 – Dados difusivos e cinéticos corrigidos para incluir os efeitos da fragmentação primária.**

Carvão	$T_L$ (°C)	$Sh$ (-)	$k_c$ (m/s)
Azinho	750	0,98	0,34
	850	0,83	0,26
	900	0,75	0,88
Eucalipto	750	0,76	0,25
	850	0,67	0,33
	900	0,77	0,41
Pinho	750	1,19	0,37
	850	1,05	0,47
	900	1,12	0,71
Sobreiro	750	0,80	0,29
	850	0,66	0,73
	900	0,64	1,47



**Figura 8.4 – Comparação entre os dados difusivos e cinéticos,  $Sh$  e  $k_c$ : a) obtidos no Capítulo 5 pelo método que utiliza a gama de pontos de ensaio entre os 20 e os 70 % de fração queimada; b) corrigidos tendo em conta a fragmentação das partículas.**

Em relação aos resultados obtidos no Capítulo 5, ambos os parâmetros  $Sh$  e  $k_c$ , veem os seus valores ligeiramente reduzidos de modo semelhante em cada carvão. Assume-se que a utilização, para todas as temperaturas do leito, dos mesmos valores de fragmentação não é correta e que este fenómeno necessita de mais investigação no futuro para se conhecerem os seus efeitos com maior detalhe. No entanto, pode dizer-se que tendencialmente os valores efetivos de  $Sh$  e  $k_c$  deverão ser cerca de 5 a 10 % inferiores aos obtidos ignorando-se o efeito deste fenómeno.

## **8.2 Estudo do Efeito da Forma das Partículas**

---

O modelo de combustão adotado neste trabalho considera as partículas como tendo forma esférica e um diâmetro médio definido pelo processo de peneiração descrito no Capítulo 4. No entanto, como se pode perceber pelas imagens nesse capítulo, as suas formas dificilmente se assemelham a esferas. Do processo de moagem dos carvões resultaram formas totalmente irregulares e difíceis de caracterizar, que variam desde as prismáticas às quase esféricas sem nenhum padrão identificável.

A forma inicial das partículas de carvão influencia significativamente as características da combustão pois, para um mesmo diâmetro médio, diferentes formas apresentam diferentes áreas superficiais e diferentes volumes. A forma esférica é a que possui uma menor razão entre área da superfície e volume e como tal representa um caso limite para qualquer processo em que essa razão seja importante. Tendo em conta que, quer a transferência de calor, quer a transferência de massa, dependem fortemente da área da superfície da partícula, então as partículas esféricas terão uma menor taxa de combustão em relação às partículas irregulares. Esta comparação, baseada numa investigação experimental, é apresentada por Grammelis (2010) afirmando este que as partículas aproximadamente esféricas queimam mais lentamente do que as partículas com maior razão de aspeto. Este fator de forma agora referido define-se como a razão entre a largura e o comprimento de uma forma.

São ainda relativamente escassos, na literatura da especialidade, os trabalhos que abordam a influência da forma das partículas na queima de carvão ou biomassa em leito



fluidizado. Muitos autores optam por ignorar este problema ou então contornam-no recorrendo a partículas cuja forma foi moldada em esferas. Exemplos de trabalhos que utilizaram partículas realmente esféricas são os de Chakraborty e Howard (1978), Jung e La Nauze (1983), La Nauze e Jung (1983), Linjewile et al. (1995), Hayhurst e Parmar (1998), entre outros.

Alguns autores abordaram a questão da forma real das partículas considerando-a aproximada à de um elipsoide. Pinho (1984) e mais tarde Pinho e Guedes de Carvalho (1986) estudaram a difusão em torno de elipsoides para avaliar o erro envolvido na aproximação de partículas reais por esferas. Desenvolveram um modelo analítico para o caso da difusão pura e um modelo numérico para o controlo cinético puro. Branco (2004) desenvolveu um modelo completamente analítico para a evolução da forma de um elipsoide oblongo em condições de difusão ou de controlo cinético.

Kita et al. (1994) recorreram a um fator de forma para estudar o efeito da forma das partículas de combustível (resíduos de madeira e outros) sobre as características da combustão em leito fluidizado. No seu trabalho sobre a volatilização de partículas de pinho em leito fluidizado, Diego et al. (2002) afirmam que um dos maiores problemas na análise de processos que ocorrem em partículas de madeira é a definição da sua geometria por causa da irregularidade das suas formas. Os autores verificaram a influência da forma das partículas nos resultados experimentais tendo recorrido a um fator de forma para corrigir o diâmetro das partículas.

Lu et al. (2010) desenvolveram um modelo que prevê os efeitos da forma e do tamanho das partículas de biomassa na taxa global de conversão. O modelo foi validado experimentalmente com partículas quase esféricas, cilíndricas e em forma de discos. Observaram que o tempo de conversão das partículas quase esféricas era maior e que aumentava com o diâmetro equivalente.

Sudhakar e Kolar (2011) estudaram experimentalmente a volatilização em leito fluidizado de partículas de "*Casuarina equisetifolia*" com diferentes tamanhos e formas e a diferentes temperaturas do leito. As partículas estudadas tinham formas cúbicas, cilíndricas e esféricas e foram caracterizadas por um diâmetro equivalente baseado na massa e por um fator de forma. Os autores concluíram que os fatores com maior influência nos resultados eram o tamanho e a forma inicial das partículas.

### 8.2.1 Caracterização da Forma das Partículas

O tamanho das partículas é geralmente caracterizado por parâmetros descritores que podem ser medidos diretamente, como o comprimento por exemplo, ou por um diâmetro equivalente que se baseia na definição de uma esfera equivalente que apresente o mesmo comportamento que a partícula ou grupo de partículas em estudo (Merkus, 2009). O diâmetro equivalente, dependendo da aplicação a que se destina, pode ser determinado com base na massa, no volume, na área superficial ou noutra característica das partículas.

Por outro lado, para caracterizar a forma das partículas utilizam-se fatores de forma que geralmente correspondem à razão entre dois diâmetros equivalentes diferentes. A larga maioria dos autores referidos recorre a um fator de forma que mede o afastamento das formas irregulares relativamente a uma forma de referência que é a esfera. Esse fator de forma denomina-se esfericidade ( $\phi$ ). Esta pode ter diferentes definições mas a mais consensual é a de “grau de verdadeira esfericidade” proposta por Wadell (1933).

$$\phi = \frac{\text{área superficial de uma esfera com o mesmo volume da partícula}}{\text{área superficial da partícula}} \quad (8.9)$$

A esfericidade também pode ser determinada a partir da definição dos diâmetros médios  $D_s$ , que representa o diâmetro da esfera com a mesma área superficial da partícula, e  $D_v$ , que representa o diâmetro da esfera com o mesmo volume da partícula.

$$\phi = \left( \frac{D_v}{D_s} \right)^2 \quad (8.10)$$

Assim, para partículas não esféricas a esfericidade será sempre inferior a um ou igual à unidade para o caso de uma esfera. No entanto, a esfericidade segundo a definição original de Wadell (1933) é muito difícil de determinar diretamente devido à dificuldade que representa a medição da área superficial das partículas irregulares.

Por esse motivo, neste trabalho foi adotada a técnica de caracterização de Heywood conforme a descrição feita por Klinzing (1981). Esta técnica recorre às proporções relativas da partícula  $n'$  e  $m'$ .

$$n' = \frac{L'}{W'} \quad (8.11)$$

$$m' = \frac{W'}{H'} \quad (8.12)$$

As dimensões  $L'$ ,  $W'$  e  $H'$  correspondem aos comprimentos dos eixos ortogonais maior, intermédio e menor da partícula. Estes são equivalentes ao comprimento, largura e altura dos lados de uma caixa retangular delimitadora de uma partícula.

Segundo Heywood a área superficial ( $S$ ) e o volume ( $V$ ) de uma partícula genérica pode ser determinado por,

$$S = f_a \cdot D_a^2 = \pi D_s^2 \quad (8.13)$$

$$V = k_v \cdot D_a^3 = \frac{\pi D_v^3}{6} \quad (8.14)$$

onde  $D_a$  é o diâmetro de um círculo com a mesma área projetada que a partícula, quando esta se encontra numa posição estável, e  $f_a$  e  $k_v$  são os coeficientes de área e de volume para os quais Heywood determinou experimentalmente as seguintes correlações:

$$f_a = 1,57 + c \left( \frac{ke}{m'} \right)^{4/3} \left( \frac{n' + 1}{n'} \right) \quad (8.15)$$

$$k_v = \frac{ke}{m' \sqrt{n'}} \quad (8.16)$$

Os parâmetros  $c$  e  $ke$  são coeficientes obtidos com base na forma aproximada da partícula e a partir da tabela de Heywood reproduzida por Klinzing (1981). Para este caso as partículas foram consideradas como ligeiramente angulares correspondendo-lhes os valores  $c = 2,6$  e  $ke = 0,51$ .

Deste modo faz-se uma aproximação da forma das partículas irregulares para conseguir obter os valores aproximados da área superficial e do volume das partículas. A esfericidade pode então ser determinada segundo a definição de Wadell (1933).

Conhecendo-se a esfericidade média de um conjunto de partículas, pode-se determinar o diâmetro equivalente das partículas que corresponde ao de uma esfera equivalente com um comportamento similar ao das partículas em estudo. Diego et al. (2002) concluíram que as partículas de madeira, caracterizadas por um diâmetro equivalente e por um fator de forma, podem ser modeladas como partículas esféricas. Os autores afirmam ainda que os modelos desenvolvidos para partículas esféricas podem ser aplicados a partículas de diferentes formas substituindo, no modelo, as dimensões das partículas pelo diâmetro equivalente multiplicado pelo fator de forma.

No caso do presente trabalho as partículas de carvão foram modeladas como esféricas multiplicando-se o seu diâmetro médio inicial pela correspondente esfericidade média. O diâmetro equivalente assim determinado incorpora uma correção relativa à forma irregular das partículas. A aplicação deste diâmetro ao modelo de combustão, desenvolvido no pressuposto de que as partículas de carvão são esféricas, introduz a correção da forma das partículas no próprio modelo.

### **8.2.2 Medição das Partículas e Determinação da Esfericidade**

Para determinar a esfericidade de acordo com exposto anteriormente foi necessário medir os comprimentos dos eixos maior ( $L'$ ), intermédio ( $W'$ ) e menor ( $H'$ ) de várias partículas para determinar a esfericidade de cada uma. Esta medição foi efetuada por recurso a duas técnicas: a medição dos eixos maior e intermédio foi feita por análise de imagens e a medição do eixo menor foi feita manualmente.

Foram selecionados aleatoriamente dois conjuntos de trinta partículas de cada tipo de carvão e de duas granulometrias diferentes: 2,58 e 3,68 mm. As partículas de cada conjunto foram espalhadas na sua posição de maior estabilidade sobre uma base branca. Foi utilizada uma câmara fotográfica de 8,1 megapixels tendo-se o cuidado de enquadrar as partículas de modo a evitar a deformação produzida pela lente nas margens da fotografia. Junto com as partículas foi fotografada uma folha de papel milimétrico para servir de dimensão de referência.

A análise de imagens foi efetuada com recurso a um programa de processamento de imagem, denominado *ImageJ*, que foi desenvolvido por Rasband (1997) em linguagem Java. O programa mediu cada conjunto de partículas de uma só vez e apresentou as dimensões de  $L'$  e  $W'$  sob a forma de uma tabela.



**Figura 8.5 – Imagem binária de um conjunto de partículas de azinho.**

Imediatamente após a aquisição da fotografia e sem mudar as partículas de posição, efetuou-se a medição manual de  $H'$ , utilizando um paquímetro digital *Powerfix Z22855F*.

A partir das dimensões dos eixos das partículas foram determinadas as esfericidades de cada partícula de acordo com o método exposto anteriormente. A título ilustrativo apresentam-se na Tabela 8.5 os resultados obtidos para dez das partículas ilustradas na Figura 8.5.

**Tabela 8.5 – Resultados das medições (mm) e da determinação da esfericidade ( $\phi$ ) de dez das partículas ilustradas na Figura 8.5.**

Partícula	$L'$	$W'$	$H'$	$\phi$
1	11,152	4,605	2,97	0,71
2	9,484	4,621	2,39	0,70
3	6,173	4,129	2,69	0,79
4	13,474	3,81	3,45	0,69
5	5,156	4,76	2,76	0,82
6	7,19	4,869	2,64	0,77
7	9,405	4,329	3,07	0,74
8	8,204	4,228	3,47	0,77
9	6,489	4,917	2,45	0,77
10	6,59	4,447	3,69	0,81

A partir dos valores de  $\phi$  obtidos para cada partícula determinaram-se, para cada tipo de carvão, as esfericidades médias de cada um dos dois tamanhos de partículas estudados. Os resultados são apresentados na Tabela 8.6.

Verifica-se que os quatro carvões apresentam esfericidades muito próximas cabendo o maior valor ao azinho e o menor ao eucalipto. Da comparação entre os dois tamanhos não se observa nenhuma tendência de variação definida, podendo-se inclusivamente afirmar que a esfericidade apenas apresenta flutuações mínimas em dois carvões: azinho e eucalipto.

O estudo sobre o tamanho e forma das partículas de biomassa permitiu a Guo et al. (2011) concluir que a razão de aspeto destas partículas tende a diminuir com o tamanho. Como tal, se tais conclusões fossem aplicadas aos carvões vegetais, seria de esperar que a esfericidade aumentasse com a diminuição do tamanho das partículas. No entanto, se os resultados de Guo et al. (2011) forem analisados com maior detalhe, verifica-se que a razão de aspeto das partículas da única madeira estudada, pinho, varia muito pouco e apenas para tamanhos abaixo dos 200  $\mu\text{m}$ . Os resultados destes autores sugerem, inclusivamente, uma certa estabilidade do valor do fator de forma para tamanhos maiores, o que está de acordo com os resultados aqui obtidos para a esfericidade.

**Tabela 8.6 – Esfericidades médias obtidas para os dois tamanhos de partículas de cada carvão.**

Carvão	$d_i$ (mm)	
	2,58	3,68
Azinho	0,73	0,74
Eucalipto	0,71	0,70
Pinho	0,71	0,71
Sobreiro	0,73	0,73

### 8.2.3 Correção dos Dados Difusivos e Cinéticos Tendo em Conta a Forma das Partículas

Na sequência da determinação das esfericidades médias para os vários carvões, os dados difusivos e cinéticos das reações,  $Sh$  e  $k_c$ , determinados no Capítulo 5, foram corrigidos de modo a incluir os efeitos da forma das partículas. Para tal modelaram-se

as partículas como esféricas multiplicando os diâmetros médios iniciais pelas esfericidades listadas na Tabela 8.6, como descrito por Diego et al. (2002). Esta correção foi aplicada aos dados de  $1/K$  versus  $d$  obtidos pelo método que utiliza a gama de pontos de ensaio entre os 20 e os 70 % de fração queimada.

Para ilustrar o efeito da forma das partículas representam-se, nas Figuras 8.6 e 8.7, a comparação entre as retas de ajuste que foram determinadas no Capítulo 5 e as corrigidas pela esfericidade. Note-se que, para não sobrecarregar a representação gráfica, se representam apenas 2 % dos pontos de ensaio.

Constata-se a partir das figuras que a correção levou a um aumento da resistência global das reações. A justificação encontra-se no fato de a área superficial das partículas ser na realidade superior à área avaliada a partir do diâmetro médio inicial. Esta incorreção leva a que o valor de  $1/K$  seja subavaliado.

A partir destas retas de ajuste corrigidas determinaram-se os valores corrigidos do número de Sherwood e da constante superficial da taxa de reação, que são apresentados na Tabela 8.7.

Estes resultados podem ser comparados, na Figura 8.8, com os obtidos no Capítulo 5 pelo método que utiliza a gama de pontos de ensaio entre os 20 e os 70 % de fração queimada. Observa-se uma significativa redução do valor de ambos os parâmetros: o valor de  $Sh$  diminui entre 45 e 50%, e o valor de  $k_c$  diminui entre 25 e 30 %, para os carvões de azinho e eucalipto respetivamente. Estes resultados mostram claramente a importância da forma das partículas na avaliação dos parâmetros cinéticos e difusivos da queima dos carvões.

Pode-se assim concluir que a determinação do diâmetro médio das partículas através de um processo de peneiração não é suficiente para caracterizar um parâmetro tão importante para a combustão como é a área da superfície das partículas. Em especial no que diz respeito às partículas de biomassa vegetal ou dos respetivos carbonizados, a forma esférica não fornece uma aproximação adequada à forma real das partículas e os modelos de queima baseados nessa forma fornecem resultados com desvios relativamente elevados.

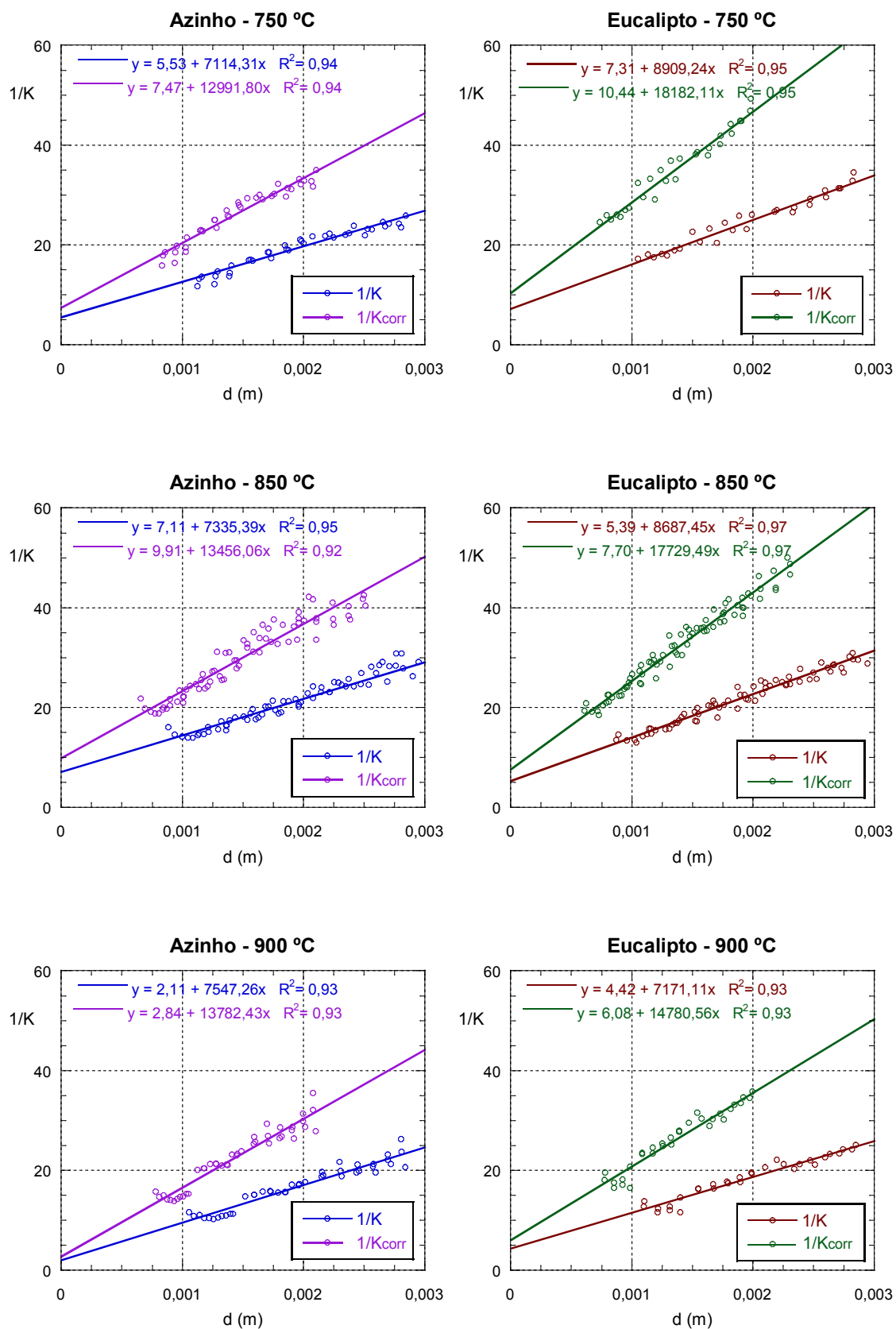


Figura 8.6 – Correção das retas de ajuste de  $1/K$  versus  $d$ , referentes aos carvões de azinho e eucalipto, para incluir os efeitos da forma das partículas.



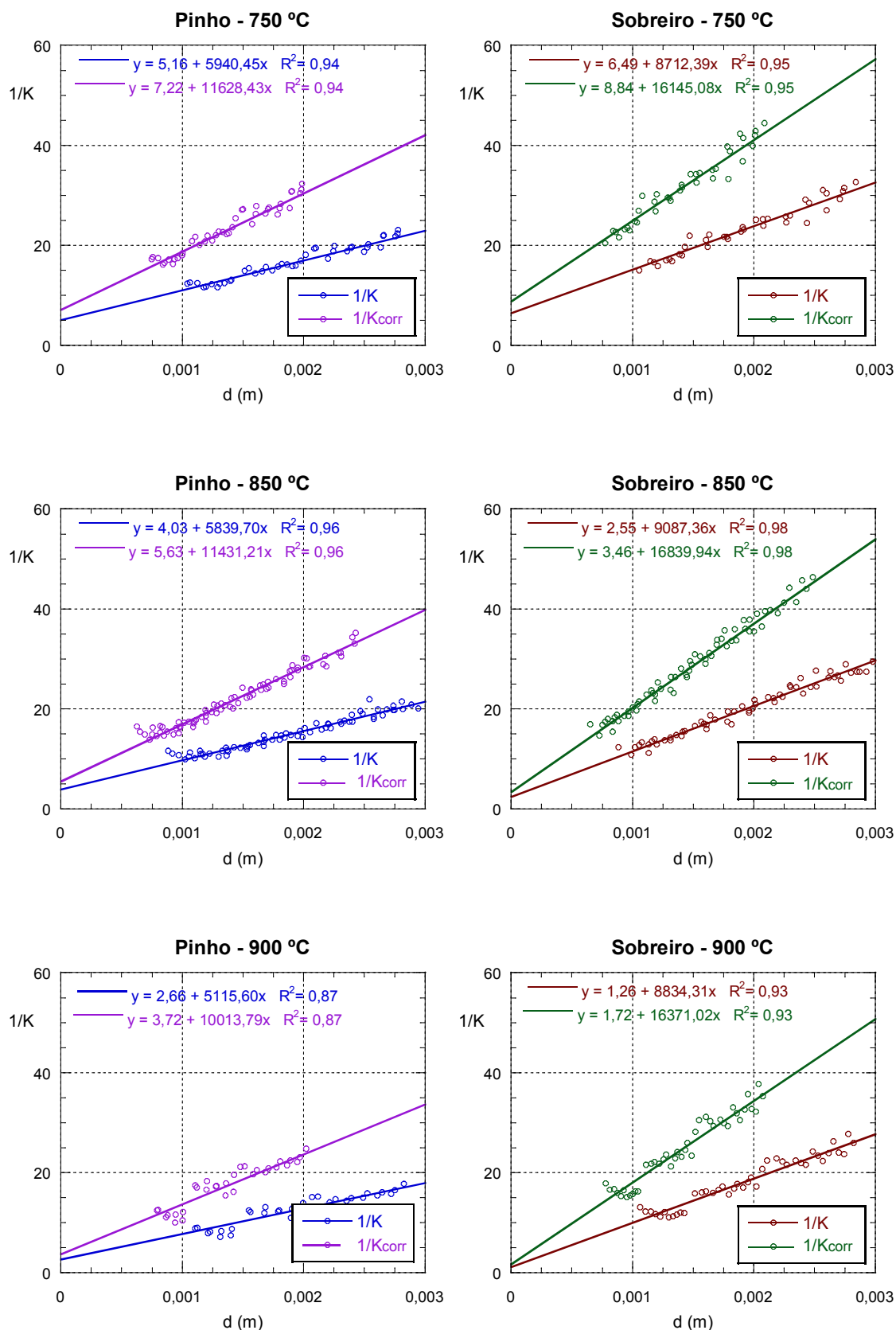
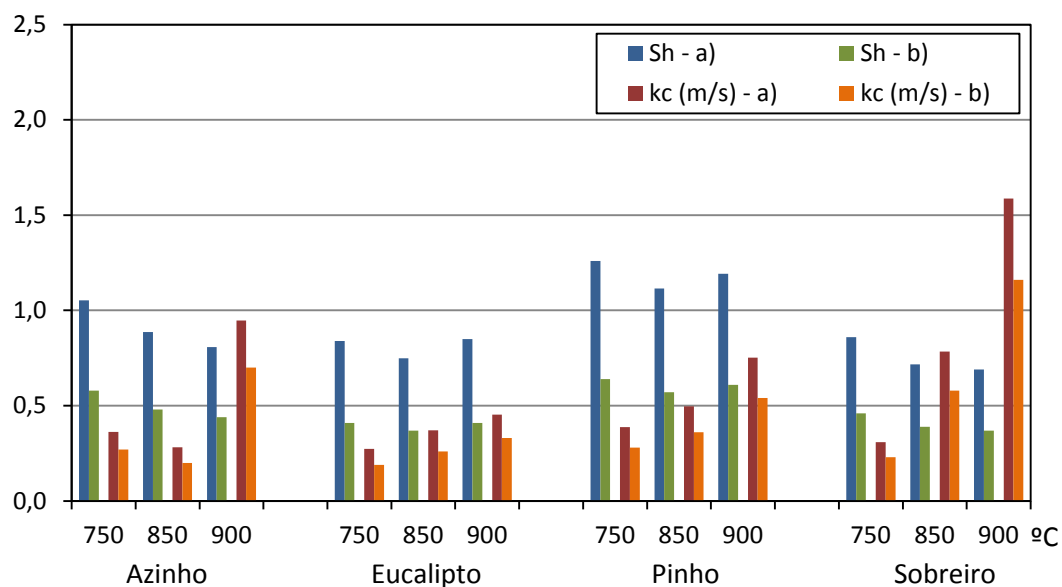


Figura 8.7 – Correção das retas de ajuste de  $1/K$  versus  $d$ , referentes aos carvões de pinho e sobreiro, para incluir os efeitos da forma das partículas.

**Tabela 8.7 – Dados difusivos e cinéticos corrigidos para incluir os efeitos da forma das partículas.**

Carvão	$T_L$ (°C)	$Sh$ (-)	$k_c$ (m/s)
Azinho	750	0,58	0,27
	850	0,48	0,20
	900	0,44	0,70
Eucalipto	750	0,41	0,19
	850	0,37	0,26
	900	0,41	0,33
Pinho	750	0,64	0,28
	850	0,57	0,36
	900	0,61	0,54
Sobreiro	750	0,46	0,23
	850	0,39	0,58
	900	0,37	1,16



**Figura 8.8 – Comparação entre os dados difusivos e cinéticos,  $Sh$  e  $k_c$ : a) obtidos no Capítulo 5 pelo método que utiliza a gama de pontos de ensaio entre os 20 e os 70 % de fração queimada; b) corrigidos tendo em conta a forma das partículas.**

A anisotropia que caracteriza grande parte da biomassa vegetal e em particular as madeiras, faz com as suas partículas tomem formas bastante alongadas e/ou lamelares. Durante o processo de peneiração estas partículas tendem a alinhar o seu eixo com a malha dos peneiros e a adaptar a sua posição aos orifícios. Por esse motivo, durante a medição encontraram-se partículas cuja dimensão do seu eixo intermédio, ou “largura”, era superior à dimensão da malha do peneiro que atravessaram. Percebe-se assim que o diâmetro médio obtido da peneiração faz uma avaliação deficiente das dimensões das partículas e que há a necessidade de recorrer a um fator de forma para corrigir essa avaliação.

No entanto chama-se a atenção para o fato de o método de determinação da esfericidade aqui utilizado ser baseado em correlações experimentais e como tal não corresponde a uma avaliação exata. A correta determinação da verdadeira esfericidade de Wadell necessita da medição precisa da área superficial das partículas o que pode ser conseguido por recurso a tecnologias com base em difração laser. Refira-se ainda a existência de outras formas de avaliação da esfericidade. A opção pelo método de Heywood baseou-se na comparação de resultados com o método de Aschenbrenner (1956) referido por Yang (2003) e Das (2007). A comparação revelou incoerências evidentes deste último método na avaliação da esfericidade de algumas partículas.

### **8.3 Efeito Combinado da Fragmentação Primária e da Forma das Partículas**

---

Apesar de terem sido estudados separadamente estes efeitos não são independentes entre si. Eles conjugam-se no sentido de uma subavaliação da verdadeira área superficial de reação que resulta numa sobreavaliação da taxa de reação. Para se ter uma ideia da influência combinada sobrepuseram-se os dois efeitos. Na Tabela 8.8 são apresentados os números de Sherwood e as constantes superficiais da taxa de reação já corrigidas de modo a incluir o efeito combinado da fragmentação e forma das partículas.

Tendo em conta os resultados obtidos pode-se afirmar que a forma das partículas assume preponderância no que diz respeito à influência sobre os dados difusivos e cinéticos da reação. Como era previsível, a conjugação das duas correções não produz

alterações muito significativas em relação aos resultados da correção efetuada apenas para a forma das partículas. No entanto, para partículas de menor dimensão essa influência terá tendência a diminuir pois a esfericidade tenderá a aumentar.

**Tabela 8.8 – Dados difusivos e cinéticos corrigidos para incluir os efeitos combinados da fragmentação e forma das partículas.**

Carvão	$T_L$ (°C)	$Sh$ (-)	$k_c$ (m/s)
Azinho	750	0,54	0,25
	850	0,45	0,19
	900	0,41	0,65
Eucalipto	750	0,37	0,17
	850	0,33	0,23
	900	0,37	0,30
Pinho	750	0,61	0,26
	850	0,54	0,34
	900	0,57	0,51
Sobreiro	750	0,43	0,21
	850	0,36	0,53
	900	0,34	1,08

## 9 ESTUDO PARTICULAR DO CARVÃO DE AZINHO

---

No Capítulo 5 foi possível detetar um comportamento aparentemente anormal do carvão de azinho no que diz respeito à variação da resistência global da reação com a temperatura do leito. Tal como se verificou para os restantes carvões, seria de esperar uma diminuição de  $1/K$  com o aumento da temperatura do leito, em particular devido ao aumento da cinética da reação. No entanto, no caso do carvão de azinho verificou-se que a resistência global da reação aumentou quando a temperatura do leito subiu dos 750 para os 850 °C e diminuiu quando a referida temperatura posteriormente subiu para os 900 °C. Este fato teve consequências nos resultados subsequentes, nomeadamente na variação dos dados difusivos e cinéticos determinados com base no modelo de queima adotado.

Em face destes resultados inesperados levantaram-se questões tais como: a que se deve este comportamento e qual a temperatura do leito a partir da qual se dá a inflexão na variação da resistência global da reação. Para responder a estas questões tornou-se necessário fazer um estudo mais aprofundado da queima do carvão de azinho.

### 9.1 Ensaios Complementares de Queima de Azinho e Respetivos Resultados

---

Numa primeira fase começou-se por repetir alguns ensaios nas mesmas condições dos anteriores para temperaturas do leito de 750, 850 e 900 °C. Uma vez confirmados os primeiros resultados, realizaram-se ensaios com temperaturas do leito intermédias no intuito de enquadrar o ponto de inflexão da variação de  $1/K$ .

Na Tabela 9.1 apresentam-se as temperaturas do leito e as granulometrias das partículas de carvão utilizadas. A escolha destes tamanhos de partículas deveu-se

apenas às quantidades disponíveis. Estes ensaios foram realizados nas mesmas condições de fluidização e por aplicação dos mesmos procedimentos descritos nos Capítulos 3 e 5. Cada ensaio foi repetido apenas uma vez dada a grande reprodutibilidade observada.

**Tabela 9.1 – Temperaturas do leito e granulometrias dos carvões ensaiadas.**

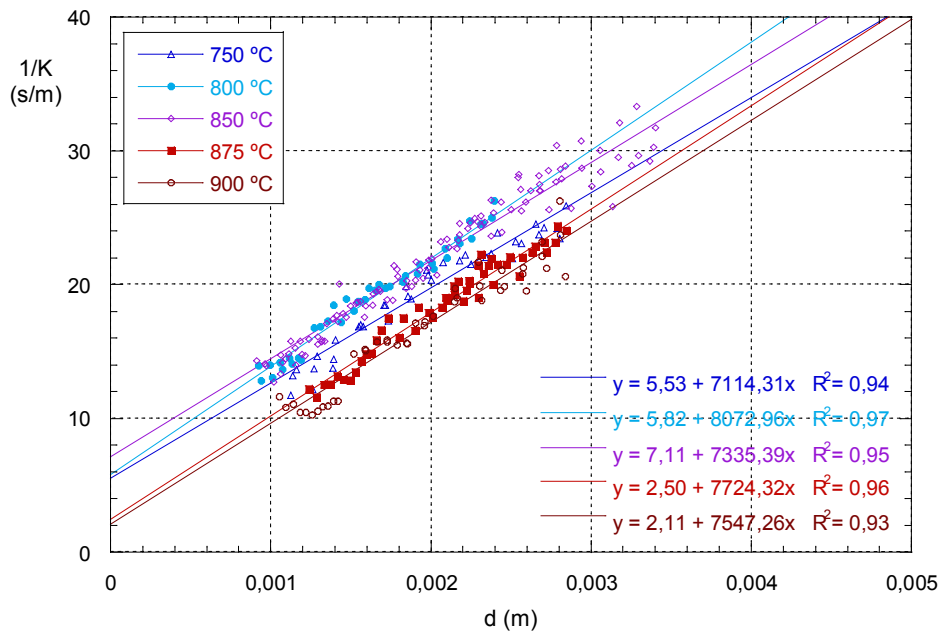
Temperatura do leito ( $T_L$ )	Diâmetro médio das partículas de carvão (mm)			
	1,29	1,85	2,58	3,08
800 °C	◇	◇	◇	
875 °C		◇	◇	◇

A concentração do  $\text{CO}_2$  nos gases resultantes da queima foi registrada ao longo do tempo e recorreu-se mais uma vez ao modelo de fluidização em duas fases, como descrito no Capítulo 2, para determinar a resistência global da reação em cada instante.

Os resultados de  $1/K$  versus  $d$  para estas duas novas temperaturas do leito são apresentados, na Figura 9.1, em comparação com os resultados obtidos no Capítulo 5 para as restantes temperaturas. Tal como no Capítulo 5, representam-se apenas os pontos correspondentes às frações queimadas entre 20 e 70 % com o objetivo de, a partir das retas de ajuste, determinar os parâmetros difusivos e cinéticos da reação,  $Sh$  e  $k_c$ . Para facilitar a interpretação da figura são representados apenas 5% dos pontos de ensaio sem diferenciar as granulometrias.

A figura evidencia o referido comportamento anormal do carvão de azinho. Os valores da resistência global da reação sofrem um aumento na passagem da temperatura do leito de 750 para 800 °C, mantêm-se sem grande variação entre as temperaturas de 800 e 850 °C e diminuem significativamente para as temperaturas de 875 e 900 °C.

Do mesmo modo que anteriormente, o declive e a ordenada na origem permitiram, com base no modelo de queima (equação 2.32), determinar os valores de  $Sh$  e  $k_c$ . Esses valores são apresentados na Tabela 9.2.



**Figura 9.1 – Dados instantâneos de  $1/K$  e  $d$  do carvão de azinho, com fração queimada entre 20 e 70%, às temperaturas de 750, 800, 850, 875 e 900 °C.**

Analisando a tabela, verifica-se uma ligeira tendência decrescente do número de Sherwood com o aumento da temperatura do leito. A maior variação deste valor ocorre entre os 750 e os 800 °C onde sofre uma redução de 20 %. Relativamente à constante superficial da taxa de reação, o seu valor sofre maiores variações. Entre os 750 e os 850 °C diminui 22 % e dos 850 até aos 900 °C o seu valor aumenta significativamente.

**Tabela 9.2 – Dados difusivos e cinéticos do carvão de azinho obtidos a partir das linhas de tendência de  $1/K$  vs  $d$  correspondentes às frações queimadas entre 20 e 70 %.**

$T_L$ (°C)	$Sh$ (-)	$k_c$ (m/s)
750	1,05	0,36
800	0,86	0,34
850	0,89	0,28
875	0,82	0,80
900	0,81	0,95

## 9.2 Estudo das Cinzas do Carvão de Azinho

---

Para justificar este comportamento levantaram-se algumas hipóteses: a existência de mecanismos que dificultam a cinética da reação às temperaturas do leito de 800 e 850 °C; a existência de mecanismos que aceleram a cinética às temperaturas de 750, 875 e 900 °C; ou a conjugação de mecanismos com estes efeitos opostos.

Em qualquer dos casos, a justificação deverá estar associada a um ou mais dos componentes inorgânicos do carvão que constituem a parte não combustível, designada por cinzas. Para um determinado carvão vegetal, o conteúdo em cinzas e a composição destas pode variar substancialmente dependendo das condições de crescimento da planta, nomeadamente o solo. Por outro lado, sabe-se que a biomassa possui cinzas reativas, devido ao seu elevado teor em metais alcalinos, que influenciam a combustão e são responsáveis ainda pela ocorrência de incrustações e corrosão nas superfícies das caldeiras (Vamvuka et al., 2009).

Alguns dos componentes inorgânicos presentes na biomassa são o alumínio (Al), o cálcio (Ca), o ferro (Fe), o potássio (K), o magnésio (Mg), o sódio (Na), o fósforo (P) e o silício (Si) (Fuentes et al., 2008). Segundo Khan et al. (2009) o teor de cloro e de potássio em alguma biomassa é a causa de alguns dos problemas mais preocupantes das caldeiras de leito fluidizado, tais como a corrosão das superfícies e a aglomeração do leito. Esta última é provocada pela formação de compostos alcalinos com baixo ponto de fusão que atuam como um aglomerante para as partículas inertes do leito. Durante este trabalho verificou-se ocasionalmente a aglomeração do leito, quando a sua temperatura subia acidentalmente acima dos 900 °C. O leito que se encontrava a borbulhar a certa altura solidificava, isto é, as partículas de areia formavam um bloco que impedia a fluidização.

A influência dos metais presentes nas cinzas da biomassa, em particular do potássio, é reconhecida por diversos autores. Jones et al. (2007) observaram que o K se comportava como catalisador, quer durante a volatilização, quer durante a queima do carvão de salgueiro. Fuentes et al. (2008) afirmam que o potássio e o fósforo são componentes importantes da biomassa que, para além de influenciarem o comportamento das cinzas, também têm uma forte influência na pirólise e na combustão



da biomassa. Estes autores desmineralizaram amostras de salgueiro e posteriormente impregnaram-nas com cada metal individualmente, para estudar o seu efeito na combustão. Observaram que a combustão do carvão vegetal era catalisada por todos os metais, em especial pelo potássio, e fortemente inibida pelo fósforo.

Assim, para investigar a eventual responsabilidade de algum dos componentes das cinzas no invulgar comportamento do azinho, foram efetuadas análises às cinzas recorrendo à técnica de microscopia eletrónica de varrimento SEM – EDS (*Scanning Electronic Microscopy – Energy Dispersive Spectroscopy*). As análises foram efetuadas pelo Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

As cinzas foram obtidas pela queima completa do carvão em ar numa mufla *Naber L51/S* a 750 e a 900 °C. A escolha destas temperaturas teve por objetivo verificar se algum dos componentes das cinzas sofria uma variação significativa, que pudesse indiciar uma alteração da sua influência na combustão entre estas temperaturas.

No Anexo E são apresentados alguns dos espectros obtidos por SEM – EDS para as amostras de cinzas a 750 e a 900 °C. Por outro lado, a Tabela 9.3 apresenta os resultados da composição média, em percentagem de massa, das amostras para cada temperatura, assim como a variação relativa de cada componente entre estas duas temperaturas.

Da observação dos espectros e da referida tabela, verifica-se que as cinzas possuem quantidades relevantes de carbono (C), oxigénio (O), magnésio (Mg), fósforo (P), potássio (K) e cálcio (Ca). De acordo com os autores anteriormente referidos, os componentes que têm uma marcada influência sobre a combustão são o K e o P e na Tabela 9.3, da comparação entre a composição das cinzas às temperaturas estudadas, verifica-se que a quantidade destes dois elementos químicos sofre uma redução substancial entre a temperatura de 750 e a de 900 °C.

Concretamente, as cinzas obtidas da queima a 900 °C contêm menos 38 % de P e menos 42 % de K do que as obtidas a 750 °C. Em termos absolutos a redução da quantidade de potássio é cerca de dez vezes superior à do fósforo. Estes resultados mostram que durante a queima a 900 °C houve uma substancial libertação destes componentes a partir do carvão, facto que teve certamente influência sobre o desenrolar da combustão.

**Tabela 9.3 – Composição, em percentagem de massa, das amostras de cinza obtidas pela queima de carvão de azinho em mufla. Resultados da análise por SEM – EDS.**

$T (^{\circ}\text{C})$	C	O	Na	Mg	P	S	K	Ca	Mn	Total
750	5,09	46,3	0,18	5,65	1,34	0,16	9,26	31,24	0,78	100,0
900	3,13	46,03	0,3	4,67	0,83	0,15	5,33	39,22	0,36	100,0
Variação (%)	-38,5	-0,6	66,7	-17,3	-38,1	-6,3	-42,4	25,5	-53,8	

Dos resultados das análises por SEM – EDS pode-se então concluir que a queima do carvão de azinho a 750 °C decorreu na presença de quantidades relevantes de componentes inorgânicos, como o potássio, com reconhecida influência catalítica sobre a combustão. Já durante a queima do carvão a 900 °C a quantidade desses componentes foi muito inferior.

No entanto, os resultados referidos não são conclusivos quanto às razões que levaram a um abrandamento da reação entre os 750 e os 800 °C. Contudo, permitem equacionar algumas hipóteses que carecem de confirmação.

Como se afirmou atrás, a resistência à queima sobe de 750 para 800 °C contrariamente ao que seria de esperar, pois ao aumento da temperatura deveria corresponder um aumento da taxa de reação. Uma razão para tal pode ser a seguinte: a 750 °C existiam compostos, como os de K, a agir cataliticamente, mas a 800 °C esse efeito catalítico pode ter diminuído devido aos referidos compostos se terem entretanto libertado do carvão. Assim a 800 °C, embora a taxa da reação cresça com o aumento da temperatura, o resultado da diminuição da ação dos catalisadores foi a queda da taxa de reação, ou seja, o aumento da resistência global à queima. Entre os 800 e os 850 °C, apesar da importância crescente da temperatura, o efeito catalítico terá continuado a diminuir levando a que a resistência global se tenha mantido quase inalterada. Contudo, entre os 850 e os 900 °C, por eventualmente já ter terminado a libertação dos agentes catalisadores, o efeito do aumento de temperatura torna-se preponderante aumentando a taxa de reação e diminuindo portanto a resistência global da queima. De acordo com esta hipótese, se não tivesse havido este efeito catalítico inicial, a taxa de queima a 750 °C teria sido mais baixa e a resistência global bem mais elevada. De tal modo que as evoluções destes parâmetros com a temperatura seriam contínuas: as taxas de reação

aumentariam e as resistências globais diminuiriam sempre, tal como aconteceu com os outros carvões vegetais.

Como foi referido anteriormente, os resultados das análises por SEM – EDS não permitem confirmar esta hipótese e outra justificação pode ser dada com base na hipótese de haver um aumento do efeito inibidor do fósforo sobre a combustão entre as temperaturas de 750 e 800 °C. Ou então, a razão pode estar simplesmente na conjugação destes dois efeitos.

### **9.3 Estudo da Perda de Massa Durante a Combustão**

---

Para complementar os testes às cinzas de azinho com o microscópio eletrónico de varrimento, realizaram-se análises termogravimétricas (TGA - *Thermogravimetric analysis*) ao carvão de azinho. Estas foram efetuadas pelo Laboratório de Catálise e Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, sob orientação do Professor Manuel Fernando Ribeiro Pereira. Foram analisadas duas amostras, uma até à temperatura de 750 °C e outra até aos 950 °C. Os resultados obtidos são ilustrados pela Figura 9.2, que representa a perda de massa das amostras com o tempo, e pela Figura 9.3, que representa a derivada da figura anterior (DTG - *Differential thermogravimetry*).

As curvas obtidas do teste a 750 °C apenas mostram a perda de massa associada à libertação de matéria orgânica, isto é, associada à combustão. Contudo, as curvas referentes ao ensaio a 950 °C mostram uma evolução ligeiramente diferente. Com base no gráfico da variação da massa da amostra com o tempo verifica-se, no final da descida referente à perda de massa associada à combustão, uma ligeira inflexão perto dos 750 °C. Tal representa uma perda de massa adicional. Na curva DTG, que corresponde à derivada da curva anterior, essa perda de massa é bem notória, pois observando a curva relativa ao teste que foi até aos 950 °C deteta-se uma segunda quebra do lado direito. Segundo Pereira (2012), para esta temperatura já não se pode admitir que tal represente perda de matéria orgânica, mas sim a libertação de outro tipo de composto, um composto inorgânico. Este resultado é coerente com as informações obtidas das análises por SEM – EDS, relativas à alteração da composição das cinzas.

Confirma-se assim que há libertação de compostos inorgânicos, concretamente de potássio, fósforo, magnésio e manganês, próximo dos 750 °C. Tal pode ser visto como uma confirmação da hipótese da redução do efeito catalítico, entre os 750 e os 800 °C, explicar a diminuição da reatividade deste carvão entre essas temperaturas. A melhoria da reatividade ao se passar da combustão a 850 para 900 °C poderá ter unicamente a ver com o aumento da temperatura.

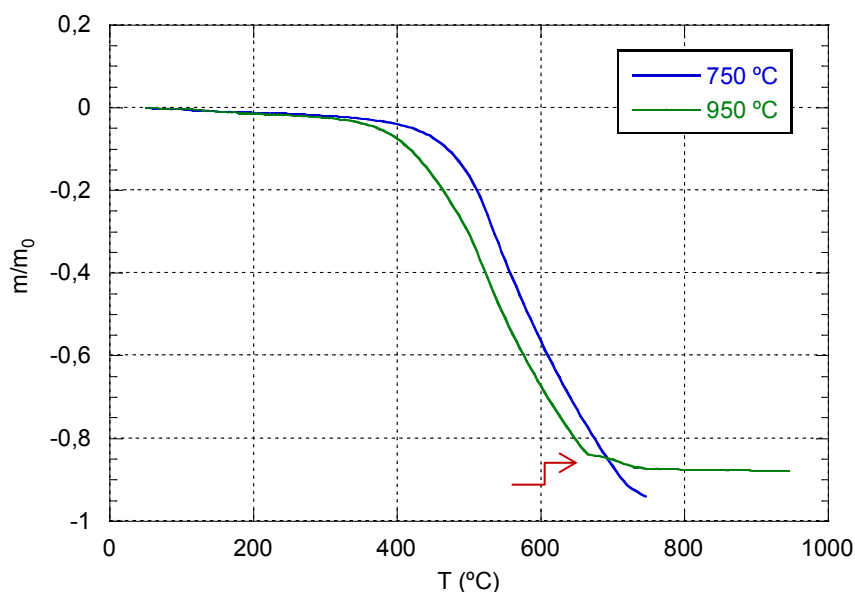


Figura 9.2 – Curva da TGA. Variação da massa das amostras ao longo do tempo.

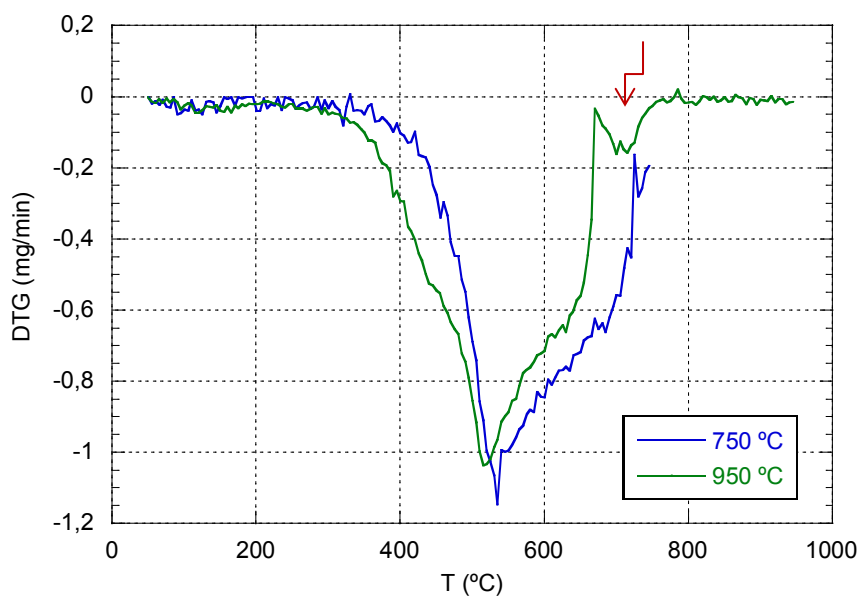


Figura 9.3 – Curva da DTG. Derivada da curva anterior.

Estas informações, se bem que ainda numa fase incipiente e merecedoras de um estudo mais detalhado, permitem chegar-se a uma explicação plausível para o comportamento aparentemente anômalo do carvão de azinho, quando analisado unicamente à luz do conhecimento que se tem do aumento da cinética da reação com a subida da temperatura. A existência de compostos alcalinos e metálicos nas cinzas da biomassa, além de criar problemas de incrustações e corrosão nas fornalhas e superfícies de transferência de calor, baralha por vezes a interpretação dos resultados experimentais pois os efeitos catalíticos ou inibidores das reações de combustão afetam as taxas de reação.

Como o objetivo inicial do trabalho era a obtenção de dados cinéticos das diversas espécies vegetais debaixo de escrutínio, não houve nem tempo nem equipamento disponível para uma análise elaborada das razões do comportamento aparentemente anômalo do carvão de azinho. Realizaram-se contudo alguns testes no sentido de se procurar uma explicação para este comportamento. Em trabalhos futuros deverá ser dada relevância ao estudo dos efeitos catalisadores e inibidores dos componentes das cinzas, nomeadamente em relação à variação desse efeito com a temperatura. Para tal poder-se-á recorrer à dopagem de carvões com componentes cujo efeito se pretenda estudar.



## 10 ANÁLISE E COMPARAÇÃO DE RESULTADOS

---

Ao longo deste trabalho procedeu-se ao estudo da queima em leito fluidizado de quatro carvões de origem vegetal. Esse estudo focou-se na determinação dos parâmetros difusivos e cinéticos controladores da reação,  $Sh$  e  $k_c$ , para diferentes temperaturas do leito e para diferentes tamanhos de partículas de carvão.

Este capítulo é dedicado à síntese dos resultados e à comparação destes com os dados existentes na literatura. É avaliada a influência da fragmentação primária e da forma das partículas de carvão nesses resultados. São também determinados dados cinéticos adicionais de interesse relevante e os números de Sherwood são comparados com os obtidos através de correlações já publicadas.

### 10.1 Parâmetros Cinéticos

---

No Capítulo 5 recorreu-se aos dados da fração volúmica de  $CO_2$  nos gases resultantes da queima, registados durante os ensaios, para determinar os parâmetros controladores da reação. Foram utilizados dois métodos, tendo-se concluído que aquele que recorria aos dados experimentais referentes à gama de frações queimadas entre 20 e 70 % apresentou resultados mais consistentes e fiáveis.

O parâmetro determinado para caracterizar a cinética da reação foi a constante da taxa da reação em fase heterogénea  $k_c$  e os valores então obtidos foram posteriormente corrigidos para incluir os efeitos da forma das partículas e do fenómeno de fragmentação primária a que estas estão sujeitas.

Na Tabela 10.1 apresentam-se os valores do  $k_c$  obtidos para cada carvão e temperatura do leito. A primeira coluna de resultados de  $k_c$  diz respeito aos valores originalmente obtidos no Capítulo 5, antes de qualquer correção, e as restantes colunas dizem respeito aos valores resultantes das correções introduzidas no Capítulo 8 para incluir os efeitos da fragmentação primária, da forma das partículas e a conjugação destes dois efeitos.

**Tabela 10.1 – Valores experimentais da constante da taxa de reação  $k_c$  para os diferentes carvões: a) não corrigidos; b) corrigidos para incluir o efeito da fragmentação; c) corrigidos para incluir o efeito da forma das partículas; d) corrigidos para incluir os efeitos da forma e da fragmentação das partículas.**

Carvão	$T_L$ (°C)	$k_c$ (m/s)			
		20 < f < 70% a)	fragmentação b)	forma c)	ambas d)
Azinho	750	0,36	0,34	0,27	0,25
	800	0,34	0,32	0,25	0,24
	850	0,28	0,26	0,20	0,19
	875	0,80	0,75	0,59	0,55
	900	0,95	0,88	0,70	0,65
Eucalipto	750	0,27	0,25	0,19	0,17
	850	0,37	0,33	0,26	0,23
	900	0,45	0,41	0,33	0,30
Pinho	750	0,39	0,37	0,28	0,26
	850	0,50	0,47	0,36	0,34
	900	0,75	0,71	0,54	0,51
Sobreiro	750	0,31	0,29	0,23	0,21
	850	0,78	0,73	0,58	0,53
	900	1,59	1,47	1,16	1,08

A comparação destes valores mostra que as correções introduzidas correspondem a uma diminuição do valor de  $k_c$ . Isto deve-se ao fato de os efeitos da fragmentação primária e da forma das partículas estarem associados, principalmente, a uma diferença entre a área real da superfície das partículas e a área assumida pelo modelo de queima. No caso da fragmentação, a quebra das partículas corresponde a um aumento da área de superfície total, enquanto a não esfericidade das partículas faz com que a área real da superfície de cada partícula seja maior do que quando a partícula é assumida como esférica. A diferença entre as áreas de superfície real e assumida surge, nos dados não corrigidos, camuflada sob a forma de uma maior reatividade a que corresponde um valor de  $k_c$  mais elevado. O efeito com maior influência é claramente o da forma das partículas. Em relação ao valor de  $k_c$  não corrigido, a correção associada à



fragmentação corresponde a uma redução entre 6 e 10 % enquanto a correção associada à forma da partícula corresponde a uma redução do  $k_c$  entre 25 e 30 %.

Os valores de  $k_c$  seguem a tendência esperada de aumento com a temperatura do leito, exceto no caso do carvão de azinho que foi sujeito a um estudo particular no capítulo anterior. De fato, o aumento da temperatura do leito aumenta a velocidade da reação e consequentemente aumenta o  $k_c$ . Por outro lado, a comparação entre os diferentes carvões mostra que o sobreiro é o carvão com maiores taxas de reação enquanto o eucalipto é o que apresenta menores valores de  $k_c$ .

Os resultados aqui apresentados podem ser comparados com alguns dos obtidos por Moreira (2007). Este autor obteve valores de  $k_c$  entre 0,13 e 0,47 m/s para o carvão de pinheiro manso e entre 0,47 e 0,56 para o carvão de sobreiro. Estes resultados são da mesma ordem de grandeza dos aqui apresentados, no entanto chama-se a atenção para as diferentes condições de queima: os valores referidos foram obtidos para temperaturas do leito entre 700 e 750 °C e para velocidades de fluidização de  $9U_{mf}$  e  $12U_{mf}$ . Refira-se ainda que estes resultados não foram corrigidos, nem relação à forma das partículas, nem em relação à fragmentação.

### 10.1.1 Determinação de Outros Parâmetros Cinéticos

A equação de Arrhenius estabelece a forma como a constante da taxa de uma reação química varia com a temperatura. Esta equação é largamente utilizada na cinética química, nomeadamente para a determinar da energia de ativação de uma reação. A equação tem a seguinte forma:

$$k_c = A \cdot e^{-E_a/\bar{R}T} \quad (10.1)$$

onde  $A$  é o fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação,  $\bar{R}$  é a constante universal dos gases perfeitos e  $T$ , no caso da queima do carvão, é a temperatura da superfície das partículas.

Tendo em conta a grande variedade de carvões, quer minerais, quer vegetais, e a reconhecida heterogeneidade destes, é natural que a constante superficial da taxa de reação ( $k_c$ ) de cada um seja caracterizada por uma correlação diferente. No entanto, e no que diz respeito à reação  $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$  para os carvões minerais, é reconhecida a

aplicabilidade da expressão de Field et al. (1967), para relacionar  $k_c$  com a temperatura absoluta das partículas.

$$k_c = 595,7 T \cdot e^{-149,5 \times 10^6 / \bar{R}T} \quad (10.2)$$

Esta expressão, que se baseia na equação de Arrhenius modificada, tem especial interesse por possuir um campo de aplicação alargado que abrange a generalidade dos carvões minerais. Embora, posteriormente nas décadas de 1970 e de 1980 tenham aparecido textos de revisão com levantamentos extensivos sobre equações da constante da taxa de reação de carvões minerais, como por exemplo o de Essenhig (1981), a equação de Field et al. (1967) continua a ser um referencial seguro. Do mesmo modo, também para os carvões vegetais é comum procurarem-se correlações para a variação de  $k_c$  com a temperatura baseadas na equação de Arrhenius (Leung e Wang, 1998; Adánez et al., 2001; Guo, 2004; Senneca, 2007; Moreira, 2007; Tomé, 2011).

Os modelos matemáticos para a combustão em leito fluidizado foram inicialmente elaborados para a queima de carvões minerais por isso recorriam a expressões como a de Field et al. (1967) para determinar a constante da taxa de reação  $k_c$ . Porém, para os carvões vegetais é adotado um caminho inverso: utilizam-se os modelos matemáticos para a combustão em leito fluidizado, validados por um série de trabalhos experimentais que se foram realizando ao longo de várias décadas com carvões minerais e coques deles derivados (Ross e Davidson, 1982; Pinho, 1984; Guedes de Carvalho et al., 1991; Hayhurst e Parmar, 1998), para obter valores experimentais de  $k_c$  a várias temperaturas. A partir destes, determinam-se correlações baseadas na equação de Arrhenius válidas para um determinado carvão ou para um conjunto de carvões.

Essas correlações são obtidas por recurso à representação gráfica de Arrhenius, que consiste na representação de  $\ln k_c$  em função de  $1/T$ . Na verdade, se forem aplicados logaritmos naturais aos dois membros da equação de Arrhenius (equação 10.1) vem

$$\ln k_c = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (10.3)$$

Então a representação de Arrhenius dos valores de  $k_c$  experimentais, obtidos a diferentes temperaturas, apresenta uma configuração linear. O declive da respetiva reta de ajuste permite obter a energia de ativação  $E_a$  e a ordenada na origem permite obter o fator pré-exponencial  $A$ .

Para realizar as representações gráficas de Arrhenius dos diferentes carvões recorreram-se às temperaturas das partículas determinadas no Capítulo 7. Tendo em conta a variação dessas temperaturas com o tamanho das partículas e ao longo da queima, determinaram-se as temperaturas médias entre as frações queimadas de 20 e 70 %. As médias das temperaturas foram determinadas para esta gama para corresponderem aos dados utilizados na determinação dos valores experimentais de  $k_c$ . No Capítulo 7 foram abordadas duas possibilidades: a da queima do carbono à superfície das partículas se dar apenas a CO ( $\chi = 0$ ) ou a possibilidade de uma parte do carbono queimar a CO<sub>2</sub> ( $\chi > 0$ ). As temperaturas médias das partículas de carvão foram determinadas para cada um dos casos e são apresentadas na Tabela 10.2.

**Tabela 10.2 – Temperaturas médias das partículas de carvão durante a queima em leito fluidizado. a) considerando  $\chi = 0$ ; b) considerando  $\chi > 0$ .**

Carvão	$T_L$ (°C)	$T_p$ (K) a)	$T_p$ (K) b)
Azinho	750	1067,6	1110,8
	800	1111,3	1159,2
	850	1154,9	1207,7
	875	1178,7	1233,9
	900	1202,5	1260,1
Eucalipto	750	1060,5	1097,3
	850	1152,1	1200,5
	900	1198,9	1250,0
Pinho	750	1074,4	1123,7
	850	1162,6	1227,0
	900	1208,0	1275,3
Sobreiro	750	1057,9	1092,4
	850	1149,4	1193,6
	900	1196,4	1242,7

Com os dados da constante de taxa da reação apresentados na Tabela 10.1 e os dados da temperatura das partículas apresentados na Tabela 10.2, representaram-se graficamente os diferentes pares de  $\ln k_c$  versus  $1/T$ .

As Figuras 10.1 e 10.2 ilustram para cada tipo de carvão as representações gráficas de Arrhenius obtidas a partir dos valores de  $k_c$ , corrigidos e não corrigidos, e das temperaturas das partículas referentes a  $\chi = 0$  e a  $\chi > 0$ . Para cada carvão são apresentadas comparativamente quatro representações de  $k_c$  e as correspondentes retas de ajuste: os valores não corrigidos são representados em função das temperaturas  $T_p$  obtidas considerando que a queima do carbono se dá a CO ( $\chi = 0$ ) e considerando que uma parte do carbono queima a CO<sub>2</sub> ( $\chi > 0$ ); e os valores corrigidos para incluir os efeitos da fragmentação primária e da forma das partículas também são representados em função das mesmas temperaturas.

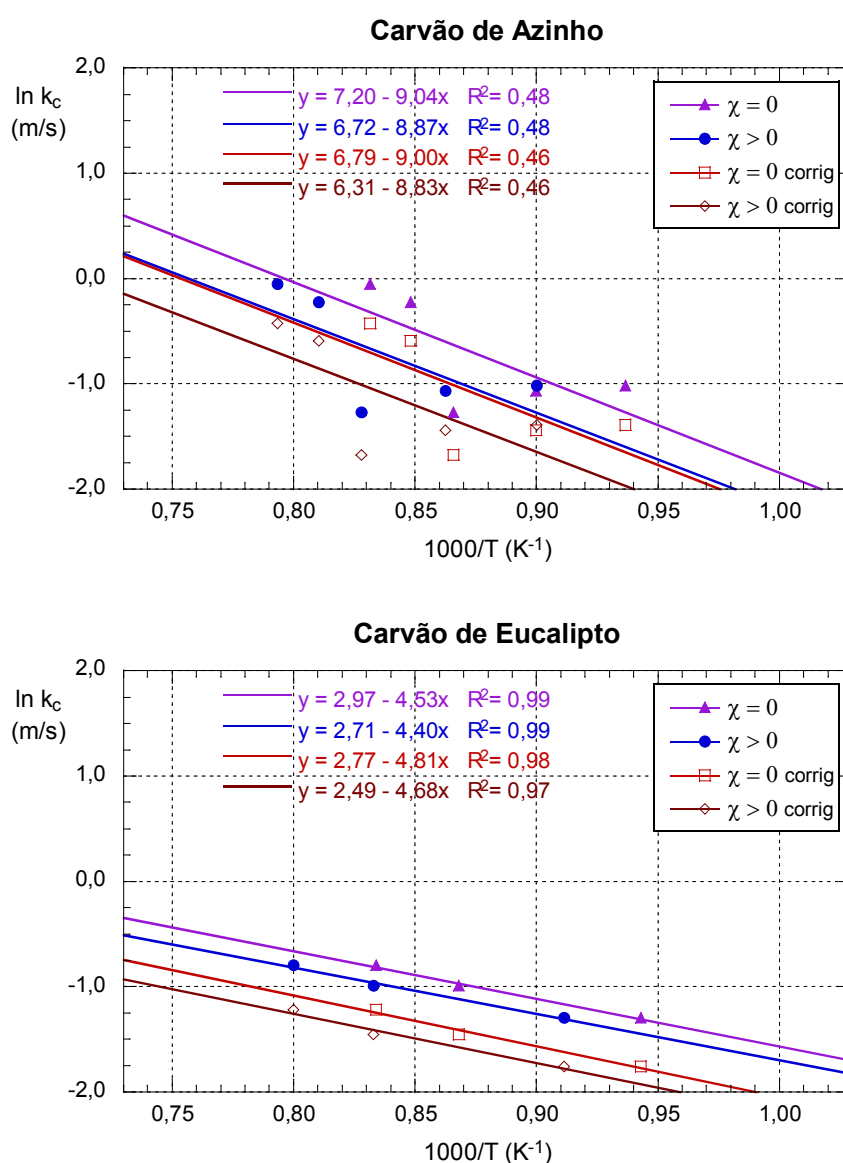
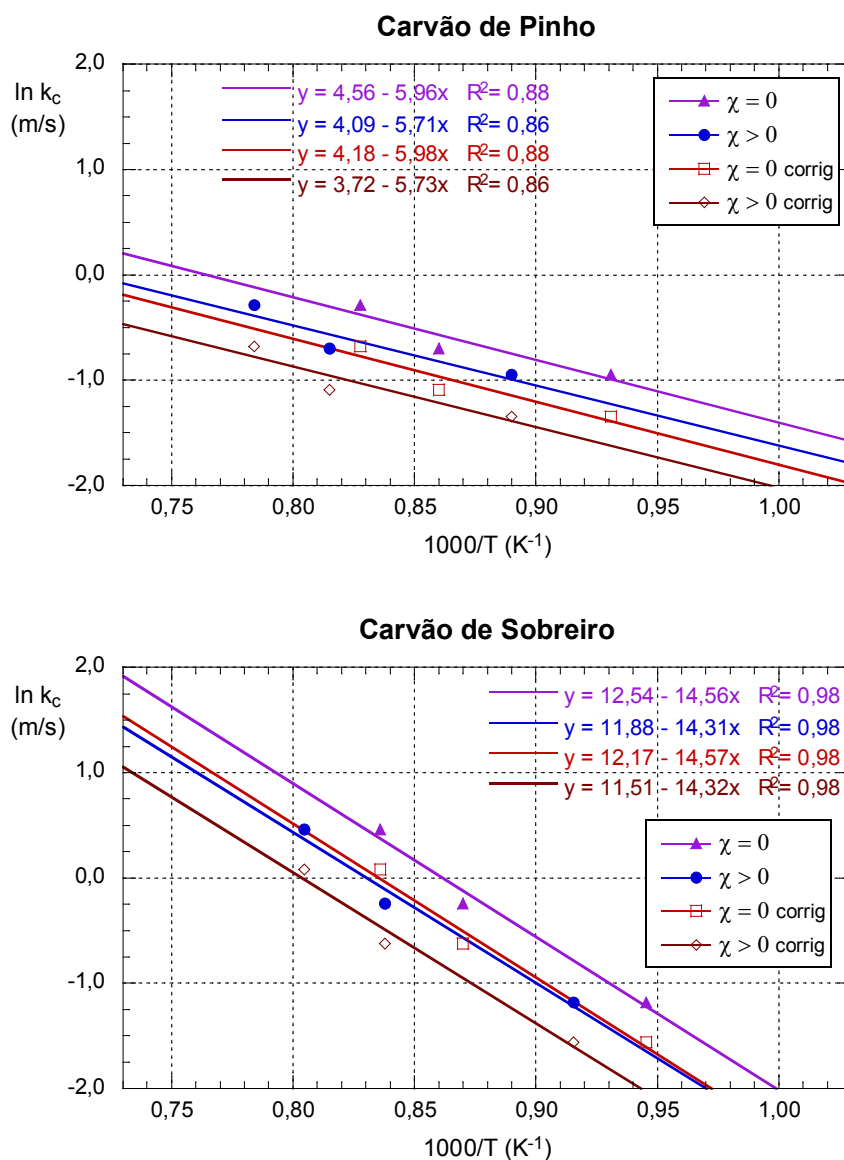


Figura 10.1 – Representações gráficas dos valores de  $k_c$  corrigidos e não corrigidos, referentes aos carvões de azinho e eucalipto, em função das temperaturas das partículas obtidas para  $\chi=0$  e para  $\chi>0$ .



**Figura 10.2 – Representações gráficas dos valores de  $k_c$  corrigidos e não corrigidos, referentes aos carvões de pinho e sobreiro, em função das temperaturas das partículas obtidas para  $\chi=0$  e para  $\chi>0$ .**

Como era de esperar e já foi anteriormente referido, o comportamento anormal do carvão de azinho com a temperatura reflete-se nas respetivas representações gráficas. A dispersão dos pontos, em particular dos que correspondem às temperaturas do leito de 800 e 850 °C, faz com os pontos representados não apresentem uma tendência definida, o que contrasta com as representações gráficas referentes aos outros carvões. Ainda assim foram representadas as respetivas retas de ajuste que apresentam, naturalmente, uma baixa correlação com os pontos. Em relação aos restantes carvões, a correlação

com as retas de ajuste é muito superior confirmando a tendência linear prevista pela equação 10.3.

Da observação das figuras verifica-se que o declive das retas é pouco influenciado, quer pela correção referente à fragmentação e à forma das partículas, quer pelas diferenças entre as temperaturas consideradas. A influência destes fatores faz-se sentir essencialmente na redução da ordenada na origem das retas de ajuste.

A partir dos declives e ordenadas na origem das retas de ajuste determinaram-se as energias de ativação  $E_a$  e os fatores pré-exponenciais  $A$  para cada caso. Os resultados são apresentados na Tabela 10.3.

**Tabela 10.3 – Energias de ativação e fatores pré-exponenciais obtidos para os diferentes carvões.**

		a)	b)	c)	d)
Utilizando as temperaturas das partículas obtidas para $\chi = 0$					
Azinho	$E_a$ (kJ/mol)	75	75	74	75
	$A$ (m/s)	1338	1274	893	885
Eucalipto	$E_a$ (kJ/mol)	38	38	41	40
	$A$ (m/s)	19	17	19	16
Pinho	$E_a$ (kJ/mol)	50	50	49	50
	$A$ (m/s)	95	90	67	66
Sobreiro	$E_a$ (kJ/mol)	121	121	120	121
	$A$ (m/s)	280660	262052	176716	193474
Utilizando as temperaturas das partículas obtidas para $\chi > 0$					
Azinho	$E_a$ (kJ/mol)	74	74	73	73
	$A$ (m/s)	829	788	556	549
Eucalipto	$E_a$ (kJ/mol)	37	37	40	39
	$A$ (m/s)	15	13	15	12
Pinho	$E_a$ (kJ/mol)	47	47	47	48
	$A$ (m/s)	60	57	42	41
Sobreiro	$E_a$ (kJ/mol)	119	119	118	119
	$A$ (m/s)	144712	135090	91913	99718

Dados obtidos a partir dos valores de  $k_c$ : a) não corrigidos; b) corrigidos para incluir os efeitos da fragmentação; c) corrigidos para incluir os efeitos da forma das partículas; d) corrigidos para incluir os efeitos da fragmentação e da forma das partículas.

Esta tabela apresenta os valores de  $E_a$  e  $A$  obtidos a cada passo das correções efetuadas no Capítulo 8, permitindo observar a influência destas nos resultados. Distinguem-se ainda os valores obtidos com base no pressuposto de que, junto à superfície das partículas, o carbono queima a CO, dos que admitem que uma parte do carbono queima a CO<sub>2</sub>.

No que diz respeito à energia de ativação dos carvões, os resultados mostram que a influência, quer das correções efetuadas, quer das temperaturas das partículas, é pouco significativa. As maiores variações que se podem observar são devidas à correção em relação à forma das partículas, em particular no carvão de eucalipto por apresentar menor esfericidade, no entanto não ultrapassam os 6 %.

Relativamente ao fator pré-exponencial, quer as correções relativas à fragmentação e forma das partículas, quer a utilização das temperaturas obtidas para  $\chi > 0$ , diminuem o seu valor. As correções efetuadas provocam variações da ordem de 20 % para o eucalipto e de 30 % para os restantes carvões. Quanto à utilização das temperaturas das partículas que admitem que  $\chi > 0$ , as variações são da ordem de 25 % para o eucalipto, 40 % para o azinho e o pinho e 50 % para o sobreiro.

Os valores das energias de ativação obtidos para os quatro carvões podem ser comparados com os valores apresentados em trabalhos de outros autores. Janse et al. (1998) fizeram um apanhado dos valores das energias de ativação encontrados na literatura para diferentes tipos de carvões de madeira. Esses valores variavam entre 84,9 e 160 kJ/mol, consoante o tipo de madeira e as condições de ensaio. Os autores também determinaram energias de ativação para o carvão de pinho. Por termogravimetria obtiveram valores entre 108,6 e 160,9 kJ/mol e por recurso à representação de Arrhenius obtiveram valores entre 96,8 e 139,0 kJ/mol, isto dependendo das condições de ensaio. Adánez et al. (2001) também utilizaram a análise termogravimétrica para determinar energias de ativação dos carvões de pinho e de eucalipto tendo obtido valores de 140 e de 142 kJ/mol, respetivamente. Adicionalmente, estes autores utilizaram uma equação de Arrhenius modificada tendo obtido energias de ativação aparentes de 63 e 55 kJ/mol para os mesmos carvões.

Senneca (2007) obteve o valor de 100,5 kJ/mol para o carvão de *Pinus radiata*. Os resultados de Moreira (2007) mostram energias de ativação entre 54 e 117 kJ/mol para carvões de pinheiro manso e sobreiro, enquanto Tomé (2011) obteve, para carvões de madeiras oriundas de Moçambique, valores entre 56,6 e 169,3 kJ/mol.

Pode-se assim concluir que as energias de ativação obtidas no presente trabalho se situam dentro da gama de valores encontrados na literatura, sendo exceção a energia de ativação do carvão de eucalipto cujo valor se situa abaixo dessa gama. Ainda assim, é da mesma ordem de grandeza do valor determinado por Adánez et al. (2001), também para o carvão de eucalipto.

### 10.1.2 Determinação de Correlações Gerais

Os carvões vegetais apresentam uma enorme heterogeneidade, sendo as suas propriedades variáveis entre cada espécie vegetal e até mesmo com processo e procedimento utilizado durante a carbonização, nomeadamente a taxa de aquecimento. Por esse motivo a obtenção de correlações para a constante da taxa de reação válidas para um conjunto alargado de carvões vegetais, como é o caso da de Field et al. (1967) para os carvões minerais, é uma tarefa difícil e muitas vezes com resultados de aplicação limitada.

Na verdade, tendo em conta a reconhecida heterogeneidade dos carvões vegetais, é de esperar que a constante da taxa de reação de cada carvão seja caracterizada por uma correlação diferente, e até mesmo em carvões da mesma espécie vegetal se estes tiverem sido obtidos de formas diferentes. Ainda assim procurou-se obter correlações para o conjunto dos carvões estudados e avaliar a sua representatividade. Para tal efetuaram-se as representações de Arrhenius com o conjunto de pontos referente aos quatro carvões e obtiveram-se os parâmetros da equação de Arrhenius a partir da respetiva reta de ajuste.

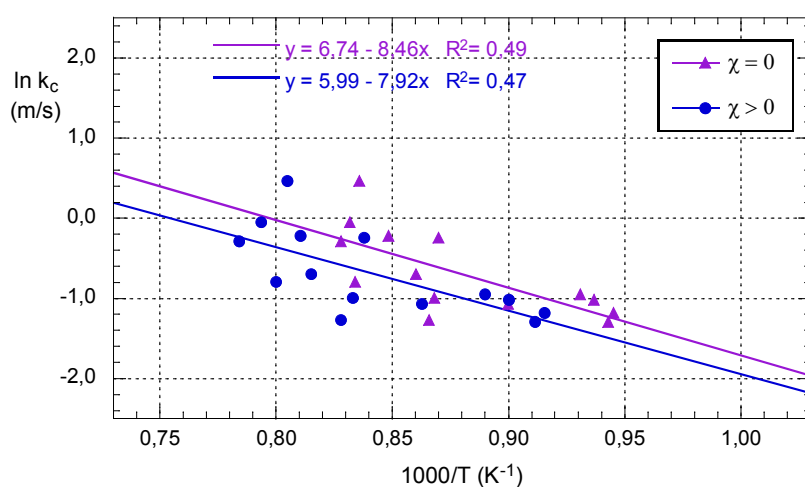
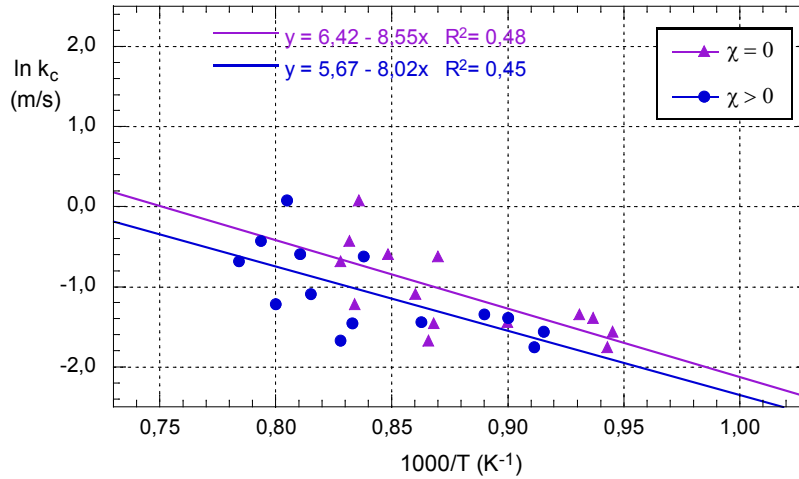


Figura 10.3 – Representação de Arrhenius para todos os carvões feita a partir dos dados de  $k_c$  não corrigidos.





**Figura 10.4 – Representação de Arrhenius para todos os carvões feita a partir dos dados de  $k_c$  corrigidos em relação à fragmentação e forma das partículas.**

Nas Figuras 10.3 e 10.4 são ilustradas as representações de Arrhenius efetuadas a partir dos valores de  $k_c$ , com e sem correções, e das temperaturas das partículas referentes a  $\chi = 0$  e a  $\chi > 0$ . Assim, das representações obtiveram-se quatro correlações gerais:

- Para os valores de  $k_c$  não corrigidos e com as temperaturas das partículas que se obtêm na suposição de que o carbono queima a CO:

$$k_c = 849,5 \cdot e^{-70,3 \times 10^6 / \bar{R}T} \quad (10.4)$$

- Para os valores de  $k_c$  não corrigidos e com as temperaturas das partículas que se obtêm na suposição de que uma parte do carbono queima a  $CO_2$ :

$$k_c = 397,6 \cdot e^{-65,9 \times 10^6 / \bar{R}T} \quad (10.5)$$

- Para os valores de  $k_c$  corrigidos, em relação à fragmentação e forma das partículas, e com as temperaturas das partículas que se obtêm na suposição de que o carbono queima a CO:

$$k_c = 616,6 \cdot e^{-71,1 \times 10^6 / \bar{R}T} \quad (10.6)$$

- Para os valores de  $k_c$  corrigidos, em relação à fragmentação e forma das partículas, e com as temperaturas que se obtêm na suposição de que uma parte do carbono queima a  $\text{CO}_2$ :

$$k_c = 290,1 \cdot e^{-66,7 \times 10^6 / \bar{R}T} \quad (10.7)$$

Estas quatro correlações permitem obter, para qualquer dos carvões estudados, os valores da constante da taxa de reação em função da temperatura absoluta das partículas de carvão. Cada uma das correlações fornecem valores de  $k_c$  diferentes em função dos fatores que levaram à sua determinação. Em todos estes casos usa-se sempre a área da superfície externa da partícula.

A representatividade destas correlações foi avaliada comparando os valores de  $k_c$  de origem experimental com os calculados por cada uma delas. Essa comparação encontra-se ilustrada nas Figuras 10.5 e 10.6.

Em ambas as figuras observa-se uma dispersão dos pontos em torno da reta  $y = x$ , sendo que na Figura 10.6 estes se encontram mais concentrados devido à diminuição do valor de  $k_c$  imposta pela correção relativa à fragmentação e forma das partículas. No entanto verifica-se que os pontos situados mais à direita, que estão relacionados com as temperaturas do leito mais elevadas, tendem a afastar-se da reta  $y = x$ .

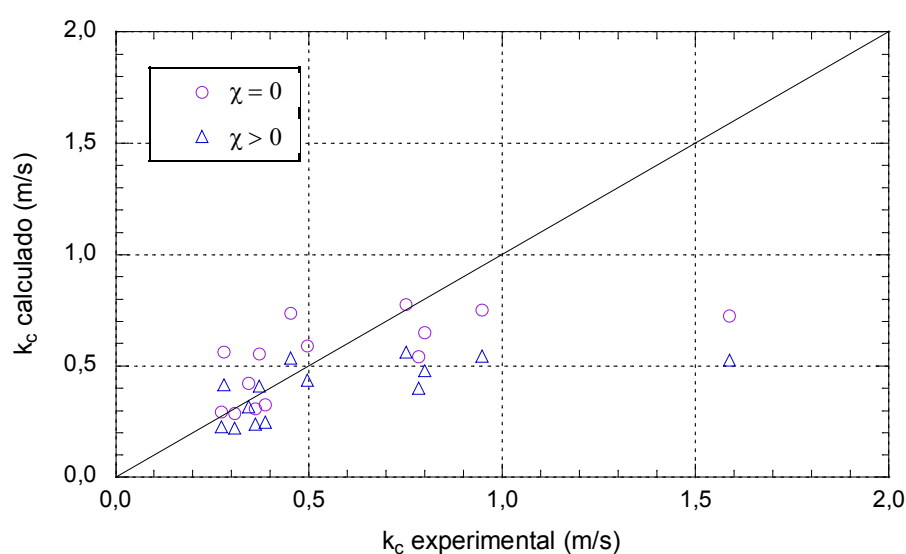
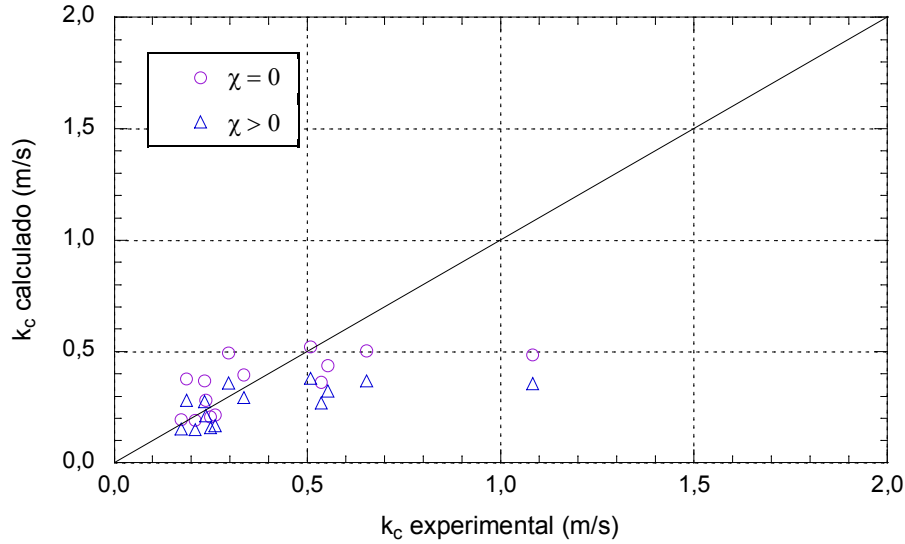


Figura 10.5 – Comparação entre os valores de  $k_c$  determinados experimentalmente e os calculados pelas correlações 10.4 e 10.5.



**Figura 10.6 – Comparação entre os valores de  $k_c$  determinados experimentalmente e os calculados pelas correlações 10.6 e 10.7.**

Com exceção dos pontos de maior valor de  $k_c$ , o ajuste é típico do encontrado na literatura. O afastamento verificado entre os valores previstos pelas correlações e os determinados experimentalmente, para as temperaturas do leito mais elevadas, pode estar relacionado com uma maior influência do fenómeno de fragmentação ou com uma maior incerteza na determinação da temperatura das partículas para essas temperaturas do leito.

Para se poder efetuar uma comparação mais precisa entre os valores de  $k_c$  experimentais e os calculados, determinaram-se os desvios médios recorrendo à expressão apresentada por Wen e Chen (1982).

$$\text{Desvio médio} = \sqrt{\frac{1}{N_P} \sum_{i=1}^{N_P} \left( \frac{k_{ci, \text{calculado}} - k_{ci, \text{experimental}}}{k_{ci, \text{experimental}}} \right)^2} \quad (10.8)$$

Nesta expressão  $N_P$  é o número de pontos a comparar e  $k_{ci}$  é o valor de  $k_c$  para o ponto  $i$ .

Os desvios médios determinados foram de 39,9 % para a correlação 10.4, de 35,3 % para a correlação 10.5, de 41,6% para a correlação 10.6 e 36,2 % para a correlação 10.7. A justificação para os valores dos desvios médios serem relativamente elevados está

naturalmente relacionada com a heterogeneidade dos carvões mas também com a pequena quantidade de pontos comparados. Ainda assim, estes desvios são da mesma ordem de grandeza dos verificados no trabalho de Field et al. (1967) o que, sendo este uma referência na área da cinética da queima de carvão mineral, permite considerá-los razoáveis. No trabalho de revisão de Essenhigh (1981), quando este autor faz um levantamento de dados da taxa de reação de carvões minerais, constata uma razão dispersão dos valores disponibilizados por diversos autores, de 2 a 2,5 ordens de grandeza para dados acima dos 1000 °C. Para temperaturas inferiores o autor observou que a razão de dispersão aumenta até 4 ordens de grandeza, isto para valores na zona dos 500 °C.

O que aqui se apresenta é pois coerente com o que foi no passado encontrado para carvões minerais, e compreende-se que assim seja dada a heterogeneidade de composição dos carvões em jogo, tanto no caso dos carvões minerais como nos carvões vegetais agora estudados.

## **10.2 Determinação e Comparação dos Números de Sherwood**

---

Para além dos métodos experimentais utilizados, encontram-se na literatura diversas correlações semi-empíricas para determinar o número de Sherwood que caracteriza a transferência de massa à superfície das partículas de carvão a queimar num leito fluidizado.

Essas correlações têm por base o trabalho pioneiro de Frössling (1938) sobre a evaporação de gotas de líquido em escoamentos gasosos, que resultou na seguinte correlação para a gama de  $Re$  entre 2 e 1300:

$$Sh = 2,0 + K_F \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (10.9)$$

onde  $K_F$  é uma constante cujo valor o autor estimou ser 0,552. Nesta expressão o primeiro termo representa a transferência de massa em condições de estagnação e o segundo termo contabiliza o incremento da transferência de massa causada pelo fluxo de gás em redor da partícula. Posteriormente, Rowe et al. (1965) correlacionaram com essa expressão os seus próprios dados e outros recolhidos de trabalhos anteriores e

obtiveram para a constante o valor de 0,69 ( $20 < Re < 2000$ ). Este valor de  $K$  demonstrou ser bastante fiável e permite prever a transferência de massa em torno de uma esfera isolada num escoamento gasoso com notável precisão (Scala, 2011).

A correlação apresentada por La Nauze et al. (1984) começou por ser uma adaptação da equação de Frössling ao caso de uma partícula localizada na fase densa de um leito fluidizado, que entrava em conta com a porosidade da fase densa e com a velocidade intersticial do gás, na qual foi introduzida a velocidade de ascensão das bolhas. Guedes de Carvalho e Coelho (1986) detetaram uma incorreção na derivação feita por La Nauze et al. (1984) e corrigiram-na resultando a seguinte correlação:

$$Sh = 2\varepsilon_{mf} + \varepsilon_{mf} \left[ \frac{4d(U_{mf}/\varepsilon_{mf} + u_b)}{\pi D_m} \right]^{1/2} \quad (10.10)$$

Nesta expressão  $U_{mf}$  é a velocidade mínima de fluidização,  $\varepsilon_{mf}$  é a porosidade da fase densa para essa velocidade,  $d$  é o diâmetro das partículas em combustão,  $u_b$  é a velocidade média das bolhas e  $D_m$  é a difusividade molecular do oxigénio no ar.

Esta expressão foi alterada por Coelho e Guedes de Carvalho (1988), passando a usar a difusividade efetiva ( $D'_m$ ), em vez da difusividade molecular. Esta alteração introduz o efeito da tortuosidade dos canais ( $\tau$ ) presentes na fase densa e disponíveis para a difusão.

Estes autores também desenvolveram uma teoria para a transferência de massa em torno de esferas imersas em leitos fixos. A correlação por eles apresentada tem sido utilizada com bons resultados para prever a transferência de massa em leitos fluidizados (Guedes de Carvalho et al., 1991; Moreira, 2007; Neves, 2007; Ramos et al., 2011). Para tal é necessário substituir a velocidade superficial e a porosidade do leito fixo pela velocidade superficial e porosidade da fase densa que, de acordo com a teoria de fluidização em duas fases, são iguais a  $U_{mf}$  e a  $\varepsilon_{mf}$ . Assim, a correlação de Coelho e Guedes de Carvalho (1988) vem:

$$\frac{Sh'}{\varepsilon_{mf}} = \left[ 4 + 0,576 \left( \frac{U_{mf}d}{D'_m} \right)^{0,78} + 1,28 \left( \frac{U_{mf}d}{D'_m} \right) + 0,141 \left( \frac{d_p}{d} \right) \left( \frac{U_{mf}d}{D'_m} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (10.11)$$

Esta expressão também envolve o conceito de difusividade efetiva na fase densa  $D'_m = D_m/\tau$  com a qual o número de Sherwood modificado vem  $Sh' = kd/D'_m$ , onde  $k$  é a constante de transferência de massa. A razão entre o diâmetro das partículas constituintes da fase densa  $d_p$  e o diâmetro das partículas em combustão  $d$ , também é tida em conta.

Guedes de Carvalho e Alves (1999) também apresentam uma expressão para a transferência de massa em torno de esferas imersas em leitos fixos de inertes. Esta expressão foi testada por comparação com um grande número de dados experimentais de diferentes autores, tendo os autores da expressão observado uma muito boa concordância. Para essa expressão poder ser aplicada à transferência de massa em leitos fluidizados recorreu-se novamente à teoria de fluidização em duas fases e substituiu-se a velocidade superficial e a porosidade do leito fixo por  $U_{mf}$  e  $\varepsilon_{mf}$ .

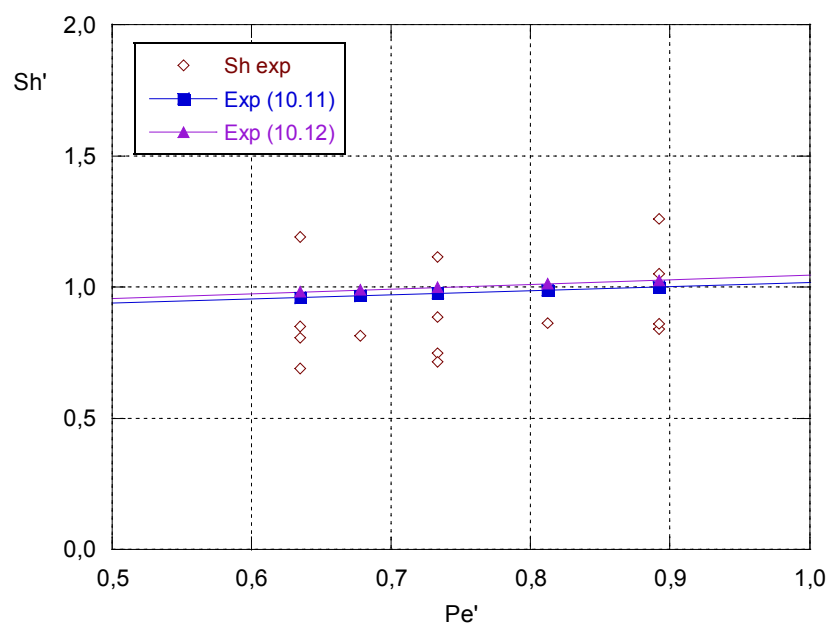
$$\frac{Sh'}{\varepsilon_{mf}} = \left[ 4 + \frac{4}{5} \left( \frac{U_{mf}d}{D'_m} \right)^{2/3} + \frac{4}{\pi} \left( \frac{U_{mf}d}{D'_m} \right) \right]^{1/2} \left[ 1 + \frac{1}{9} \left( \frac{d_p}{d} \right) \left( \frac{U_{mf}d}{D'_m} \right) \right]^{1/2} \quad (10.12)$$

Neste trabalho optou-se por comparar os resultados obtidos para o  $Sh$  a partir dos dados experimentais, por aplicação do modelo de queima adotado, com os valores previstos pelas correlações 10.11 e 10.12. Para tal foi necessário fazer algumas considerações. O método baseado nos dados experimentais integra os vários tamanhos de partículas estudados enquanto nas correlações o diâmetro surge como uma variável independente. Por isso considerou-se que o diâmetro das partículas em combustão era igual à média dos diâmetros das partículas no período da queima correspondente à gama de frações queimadas utilizada para determinar os valores experimentais de  $Sh$ . Ainda assim, devido às pequenas diferenças entre estes diâmetros médios de cada carvão, os resultados das correlações surgem independentes do carvão quando arredondados a duas casas decimais. As difusividades do  $O_2$  no ar foram determinadas às temperaturas nominais do leito. Em relação à tortuosidade, Coelho e Guedes de Carvalho (1988) utilizaram  $\tau = \sqrt{2}$ . No entanto, tendo em conta que um leito fluidizado se encontra menos compactado que um leito fixo, neste trabalho adotou-se o valor de  $\tau = 1$ .

A comparação é apresentada na Tabela 10.4 e na Figura 10.7. Na tabela os valores de  $Sh$  são apresentados em função da temperatura nominal do leito enquanto na figura são apresentados em função do número de Peclet definido por  $Pe' = U_{mf}d/D'_m$ .

**Tabela 10.4 – Comparação entre os números de Sherwood determinados experimentalmente e os calculados pelas correlações 10.11 e 10.12.**

$T_L$	Carvão	$Sh_{exp}$	$Sh'$ (10.11)	$Sh'$ (10.12)
750	Azinho	1,05	1,00	1,03
	Eucalipto	0,84		
	Pinho	1,26		
	Sobreiro	0,86		
800	Azinho	0,86	0,99	1,01
850	Azinho	0,89	0,98	1,00
	Eucalipto	0,75		
	Pinho	1,11		
	Sobreiro	0,72		
875	Azinho	0,82	0,97	0,99
900	Azinho	0,81	0,96	0,98
	Eucalipto	0,85		
	Pinho	1,19		
	Sobreiro	0,69		



**Figura 10.7 – Comparação entre os números de Sherwood determinados experimentalmente e os calculados pelas correlações 10.11 e 10.12.**

Da observação dos dados apresentados na tabela e figura anteriores pode-se começar por referir que os resultados obtidos por ambas as correlações são muito semelhantes, apresentando diferenças entre si da ordem de 2 %. Por sua vez, a comparação dos resultados obtidos a partir dos dados experimentais com os resultados das correlações mostram uma boa concordância.

Contudo, os pontos correspondentes aos diferentes carvões apresentam, para cada temperatura do leito, alguma dispersão e têm um valor médio ligeiramente inferior ao valor previsto pelas correlações. A dispersão estará certamente relacionada com os diferentes comportamentos de cada carvão durante a combustão, nomeadamente em relação à fragmentação. O carvão de pinho, sendo o que sofre uma menor fragmentação, será aquele cujas partículas mantêm um diâmetro médio maior o que justifica um  $Sh$  também maior. A fragmentação também pode justificar o facto de os valores de  $Sh$  experimentais serem em média inferiores aos determinados pelas correlações. Por outro lado, a razão pode estar no facto de estas correlações terem sido desenvolvidas para a transferência de massa sobre partículas solúveis ou semi-solúveis. Como o  $Sh$ , caracteriza a transferência de massa do  $O_2$  do infinito para a superfície da partícula, em combustão é afetado pelo efeito do transporte do  $CO$  e do  $CO_2$  em sentido contrário. Isso cria resistência à aproximação do  $O_2$  que resulta numa menor transferência de massa deste e consequentemente num menor  $Sh$ .

Adicionalmente, verifica-se que estes resultados para o número de Sherwood são concordantes com os encontrados em vários trabalhos de outros autores, desde que se tenha o cuidado de comparar resultados obtidos em condições de ensaio semelhantes.

A título de exemplo pode-se referir que Ramos et al. (2011), utilizaram um leito fluidizado borbulhante com velocidade de  $1,5U_{mf}$  cujas partículas inertes tinham 283  $\mu m$  de diâmetro médio. Para a queima de vários carvões vegetais a 750 e 850  $^{\circ}C$ , obtiveram valores médios de  $Sh$  de 0,93 e 0,94, respetivamente. Também Rangel e Pinho (2011), utilizaram um leito fluidizado raso com velocidades de  $9U_{mf}$  e  $12U_{mf}$  cujas partículas inertes tinham 225  $\mu m$  de diâmetro médio. Para a queima a 750  $^{\circ}C$  de carvões de pinheiro manso e de sobreiro recarbonizados, obtiveram  $Sh$  médios de 1,26 e 1,16, respetivamente.



Pode-se por isso afirmar que a aplicação do modelo de queima à determinação do número de Sherwood a partir dos dados experimentais revelou resultados confiáveis, quer pela sua semelhança com os resultados previstos pelas correlações quer pela concordância com os resultados obtidos por outros autores em condições semelhantes.



## 11 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

Conforme referido anteriormente, o objetivo deste trabalho foi estudar os mecanismos de queima de biomassa de origem nacional em leito fluidizado borbulhante tendo-se, para o efeito, selecionado madeiras representativas da floresta do centro do país. O estudo debruçou-se sobre a fase da combustão que sucede à volatilização da biomassa. Por esse motivo procedeu-se à carbonização das madeiras que libertou os voláteis e prepararam-se amostras dos carvões vegetais assim obtidos.

Foram realizados ensaios de queima em leito fluidizado de areia com uma velocidade do gás de  $2U_{mf}$  e temperaturas do leito de 750, 850 e 900 °C. Queimaram-se cargas de cada um dos carvões com diferentes granulometrias e a cada temperatura do leito, registando diversas variáveis como o tempo, a temperatura do leito e a concentração molar de CO<sub>2</sub> nos gases resultantes da queima.

A partir dos dados experimentais e com base no modelo de fluidização em duas fases, determinou-se a evolução da resistência global da reação com o tamanho das partículas em cada ensaio. Os resultados permitem concluir que o carvão mais reativo é o de pinho, seguido do de azinho, sobreiro e eucalipto como sendo o menos reativo. Os dois últimos apresentam reatividades muito semelhantes. Em relação à temperatura, à medida que esta aumenta os carvões apresentam em geral uma redução da resistência global da reação. O carvão de azinho apresentou um comportamento anormal com uma inversão da evolução: a resistência global da reação aumentou dos 750 para os 850 °C e diminuiu para os 900 °C.

Foi adotado um modelo de queima que possibilitou, para cada espécie de carvão e para cada temperatura do leito, a determinação do número de Sherwood e da constante superficial da taxa de reação a partir do conjunto de ensaios das diferentes granulometrias. Para essa determinação foram utilizados dois métodos: um que recorreu aos valores médios da resistência global de reação para uma fração queimada de 50 % e outro que recorreu aos valores da resistência global de reação entre as frações queimadas de 20 e 70% de cada ensaio. Este segundo método utiliza, no fundo, uma

média alargada da evolução da resistência global com o tamanho das partículas, procurando excluir os períodos transientes do início e fim de cada ensaio. Por essa razão, não é tão influenciado pelas flutuações dos dados experimentais.

Da comparação entre os resultados obtidos com ambos os métodos conclui-se que o segundo método é mais confiável apresentando claramente resultados mais coerentes. No entanto a sua aplicação deve ser alvo de atenção, em especial no que diz respeito à gama de frações queimadas a utilizar. A gama utilizada neste trabalho, entre 20 e 70 %, revelou-se demasiado larga para a temperatura de 900 °C, por incluir alguns pontos do período transiente da fase final da queima. Em resumo os resultados mostraram que os números de Sherwood são praticamente constantes apresentando uma ligeira tendência de descida com a temperatura e que a velocidade de reação aumenta com a temperatura.

Os tempos parciais de queima foram calculados e comparados com os medidos experimentalmente, observando-se uma elevada concordância com diferenças inferiores a 10 %. Os tempos de queima calculados são sempre inferiores aos tempos de queima medidos devido ao atraso provocado pelo período transiente inicial, que o cálculo não tem em conta. Adicionalmente, utilizaram-se os tempos de queima para confirmar a conclusão de que o segundo método utilizado para determinar os valores de  $Sh$  e  $k_c$  é mais consistente.

Com base nos tempos de queima, apresentou-se ainda um terceiro método de determinação dos dados cinéticos e difusivos. Este método recorre aos tempos de queima medidos e, por isso, integra todo o histórico da queima na determinação de  $Sh$  e  $k_c$ , incluindo o período inicial onde ocorrem os fenómenos transientes de fragmentação e aquecimento das partículas. Foram determinados os valores de  $Sh$  e  $k_c$  para as frações queimadas de 25, 50 e 75%, mas tendo em conta o efeito de diluição dos efeitos transitórios iniciais ao longo da queima, consideraram-se para análise apenas os referentes à fração queimada de 75%. Os valores de  $Sh$  estimados por este método são sempre superiores aos estimados a partir da evolução da resistência global à queima em função do diâmetro, chegando a apresentar diferenças de 30 %. Já os valores de  $k_c$  estimados são sempre inferiores e apresentam diferenças da ordem de 50%. Estas diferenças refletem a importância do período inicial e transitório da queima.

Conclui-se então que o método que se baseia na evolução de  $1/K$  versus  $d$  peca por defeito na avaliação dos tempos de queima, enquanto o método que se baseia nos tempos de queima peca por excesso na avaliação dos dados difusivos e por defeito em

relação aos dados cinéticos. Pode-se então afirmar que cada um dos métodos tem aplicação válida consoante o objetivo do cálculo.

A temperatura das partículas de carvão foi determinada a partir de um balanço energético à sua superfície. Considerou-se que a transferência de calor da partícula se dá por radiação e por condução através da fase gasosa que a envolve. De acordo com o modelo de queima considerado, assumiu-se que o calor de combustão fornecido à partícula era o da reação  $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$  e que o CO se afastava para queimar a  $CO_2$  longe da partícula. As diferenças máximas entre a temperatura das partículas e a do leito obtidas para as condições ensaiadas variam entre 24,9 e 70,7 °C e revelam uma dependência com a massa volúmica do carvão: carvões com maior massa volúmica demoram mais tempo a aquecer e atingem temperaturas mais altas. Para além disso a diferença de temperatura aumenta com o tamanho das partículas e diminui com o aumento da temperatura do leito. Adicionalmente determinaram-se as temperaturas das partículas com base na possibilidade, levantada por vários autores, de uma fração do carbono queimar a  $CO_2$  suficientemente próximo da partícula para influenciar a sua temperatura. Os valores da fração do carbono que queima a  $CO_2$  próximo da partícula foram estimados a partir do trabalho de Hayhurst e Parmar (1998), tendo-se verificado que aumentam com a temperatura do leito de 42 até 84 %. Com este pressuposto, as diferenças máximas de temperatura entre as partículas e o leito variam entre 71,2 °C e 147,7 °C e mantêm a tendência de aumento com o tamanho das partículas, mas não se alteram com a temperatura do leito.

Nesta fase do trabalho foram descartadas as fases transientes do início e fim dos ensaios, no entanto o fenómeno de fragmentação primária que ocorre durante a fase inicial tem uma indiscutível relevância por alterar número de partículas o seu tamanho médio e consequentemente a área de reação. Outro fator relacionado também com a área real de reação é a forma das partículas. Esta foi tida como esférica no modelo de combustão, mas tal não corresponde à realidade. Assim, sentiu-se a necessidade de estudar a influência, quer do fenómeno de fragmentação, quer da forma das partículas, nos resultados dos dados cinéticos e difusivos das reações.

Foram realizados ensaios com paragem da queima para determinar os rácios de fragmentação de cada carvão tendo-se obtido valores entre 1,19 para o carvão de pinho e 1,37 para o carvão de eucalipto. Quanto à forma das partículas, esta foi caracterizada pelo fator de forma esfericidade que foi determinado de acordo com o descrito por Klinzing (1981). As esfericidades médias obtidas para cada carvão variam entre 0,70

para o eucalipto e 0,74 para o azinho e não apresentam variação significativa com o tamanho das partículas.

Com estes dois parâmetros corrigiram-se os dados cinéticos e difusivos anteriormente determinados para se verificar o modo como eram influenciados, quer pela fragmentação, quer pela forma das partículas. Os resultados permitiram concluir que ao se ignorar os efeitos destes fatores se está a sobrevalorizar os valores de  $Sh$  e  $k_c$ . Em relação à fragmentação, os dados difusivos e cinéticos corrigidos são 5 a 10 % inferiores aos originalmente obtidos. Já em relação à forma das partículas, as diferenças são superiores: o  $Sh$  corrigido é 45 a 50 % inferior e o  $k_c$  corrigido é 25 a 30 % inferior.

Embora seja discutível o método de caracterização da forma das partículas e o modo como esta foi introduzida no modelo de combustão, estes resultados mostram claramente a importância deste fator na avaliação dos parâmetros cinéticos e difusivos da queima dos carvões. Em especial no que diz respeito às partículas de biomassa vegetal ou dos respetivos carbonizados, a determinação do diâmetro médio das partículas através de um processo de peneiração não é suficiente para caracterizar um parâmetro tão importante para a combustão como é a área da superfície das partículas.

Tendo em conta o comportamento anormal do carvão de azinho detetado na variação da resistência da reação com a temperatura do leito, foi-lhe dedicada alguma atenção particular. Realizaram-se ensaios adicionais de queima em leito fluidizado para caracterizar melhor essa variação e foram feitas análises termogravimétricas ao carvão e análises às cinzas por microscopia eletrónica de varrimento SEM – EDS. Os resultados permitiram concluir que, próximo da temperatura à qual ocorre a referida anomalia, se libertam do carvão quantidades substanciais de compostos inorgânicos. Tendo em conta que alguns deles têm reconhecidos efeitos catalisadores, como os de potássio, e outros têm efeitos inibidores sobre a reação de combustão, como os de fósforo, concluiu-se que o comportamento anormal do carvão de azinho é certamente provocado pela libertação desses compostos.

Esta ocorrência evidenciou o facto de que, sendo as cinzas de biomassa particularmente ricas em compostos alcalinos e metálicos, estes podem ter um papel durante a combustão que é muitas vezes ignorado desconhecendo-se em que medida afetam os resultados experimentais.

As energias de ativação de cada carvão foram determinadas a partir das respetivas representações de Arrhenius, tendo-se obtido resultados comparáveis com os apresentados por outros autores. Para além disso foram obtidas correlações baseadas na

lei de Arrhenius para prever a constante da taxa de reação de cada carvão e correlações gerais para todos os carvões.

Os números de Sherwood determinados experimentalmente foram comparados com os obtidos por recurso às correlações de Coelho e Guedes de Carvalho (1988) e de Guedes de Carvalho e Alves (1999). Essa comparação permitiu concluir que os números de Sherwood obtidos a partir dos dados experimentais refletiam os valores previstos pelas correlações e que eram concordantes com os resultados obtidos por outros autores em condições semelhantes.

### **Sugestões para Trabalhos Futuros**

No seguimento deste trabalho sugere-se a realização de ensaios com medição da temperatura das partículas em combustão no sentido de prosseguir a validação do modelo utilizado para a determinação dessas temperaturas. Isso terá de passar inevitavelmente por avaliar em que medida a queima direta a  $\text{CO}_2$  afeta a temperatura das partículas. Para tal sugere-se a utilização da técnica de medição com termopar por ser a mais simples de aplicar e a que tem sido mais utilizada nos trabalhos mais recentes. No entanto, reconhece-se as limitações desta técnica e recomenda-se uma interferência mínima sobre o livre movimento das partículas.

A importância da fragmentação e da forma das partículas sobre o desenvolvimento da combustão é reconhecida por afetarem diretamente a área superficial da reação. No entanto, em especial no que diz respeito à influência da forma, ainda há pouca informação disponível e muito trabalho por fazer. Sugere-se que sejam ensaiadas partículas de carvão com diferentes tamanhos, formas e esfericidades. A utilização de partículas com formas geométricas bem definidas é um bom ponto de partida mas deve-se procurar ensaiar também formas mais complexas que se aproximem da típica forma das partículas de carvão. Recomenda-se a utilização de técnicas mais rigorosas de caracterização da dimensão e forma.

Na sequência do estudo efetuado sobre o comportamento anormal do carvão de azinho, sugere-se que se aprofunde o conhecimento sobre os efeitos catalisadores e inibidores dos compostos inorgânicos das cinzas, nomeadamente em relação à variação desse efeito com a temperatura. Para tal sugere-se a análise elementar dos carvões e o recurso à dopagem dos carvões com os componentes cujo efeito se pretenda estudar.

Adicionalmente poderão ser ensaiadas mais espécies vegetais, com diferentes velocidades de fluidização e diferentes granulometrias das partículas inertes do leito.

Finalmente, sugere-se a realização de ensaios com teores de oxigénio inferiores ao atmosférico, para diminuir os gradientes de temperatura, nomeadamente entre as partículas e o leito. Estes ensaios permitiriam também utilizar concentrações de oxigénio mais próximas das que existem durante a combustão em regime permanente. Para além disso, desse modo o tempo de queima aumentava o que iria realçar alguns aspetos relacionados com o controlo da reação.



## ANEXO A

### A. RESULTADOS DAS ANÁLISES AOS CARVÕES

Os carvões em estudo foram analisados no sentido de se conhecerem as suas características, nomeadamente no que diz respeito à sua massa específica e composição em carbono e cinzas. Para tal, foi pedido ao Departamento de Química da FEUP<sup>2</sup> que determinasse a massa específica pelo método do porosímetro de mercúrio e ao INETI<sup>1</sup> que fizesse a Análise Imediata aos carvões.

O resultado dessas análises é apresentado nas tabelas seguintes:

**Tabela A.1 Resultados das análises ao carvão de azinho.**

	Método	Unidade	Resultado	
			Como Recebido	Base seca
Humidade a 105°C	NP 4323 – B	% (m/m)	5,2	---
Cinzas a 500°C	ASTM D 3174	% (m/m)	8,1	8,5
Matérias voláteis a 900°C	NP 3423	% (m/m)	7,6	8,0
Carbono fixo (por cálculo)	ASTM D 3172	% (m/m)	79,1	83,5
Massa específica	Porosímetro	g/cm <sup>3</sup>	0,7798	

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P.

Atualmente designado por LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P.

Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental

Laboratório de Caracterização de Combustíveis

<sup>2</sup> Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Departamento de Engenharia Química

**Tabela A.2 Resultados das análises ao carvão de eucalipto.**

	Método	Unidade	Resultado	
			Como recebido	Base seca
Humidade a 105°C	NP 4323 – B	% (m/m)	5,0	---
Cinzas a 500°C	ASTM D 3174	% (m/m)	2,1	2,2
Matérias voláteis a 900°C	NP 3423	% (m/m)	4,9	5,2
Carbono fixo (por cálculo)	ASTM D 3172	% (m/m)	88,0	92,6
Massa específica	Porosímetro	g/cm <sup>3</sup>	0,6785	

**Tabela A.3 Resultados das análises ao carvão de pinho.**

	Método	Unidade	Resultado	
			Como recebido	Base seca
Humidade a 105°C	NP 4323 – B	% (m/m)	2,8	---
Cinzas a 500°C	ASTM D 3174	% (m/m)	2,1	2,2
Matérias voláteis a 900°C	NP 3423	% (m/m)	3,8	3,9
Carbono fixo (por cálculo)	ASTM D 3172	% (m/m)	91,3	93,9
Massa específica	Porosímetro	g/cm <sup>3</sup>	0,9031	

**Tabela A.4 Resultados das análises ao carvão de sobreiro.**

	Método	Unidade	Resultado	
			Como recebido	Base seca
Humidade a 105°C	NP 4323 – B	% (m/m)	4,0	---
Cinzas a 500°C	ASTM D 3174	% (m/m)	5,9	6,2
Matérias voláteis a 900°C	NP 3423	% (m/m)	5,6	5,8
Carbono fixo (por cálculo)	ASTM D 3172	% (m/m)	84,5	88,0
Massa específica	Porosímetro	g/cm <sup>3</sup>	0,5658	

## ANEXO B

### B. CALIBRAÇÕES

---

Para este trabalho foi necessário proceder à calibração prévia dos medidores de caudal e do analisador de dióxido de carbono. O caudal de gás de fluidização foi medido por um medidor de placa orifício que foi calibrado pelo método do gás traçador. Mas para aplicar este método é necessário medir com precisão o caudal do gás traçador. Para tal recorreu-se a dois rotâmetros *KDG FLOWMETERS*, um para medir o caudal de CO<sub>2</sub> e outro para medir o caudal de N<sub>2</sub>, tendo estes sido calibrados pelo método do deslocamento positivo.

#### B.1. Calibração do Medidor de Placa Orifício

---

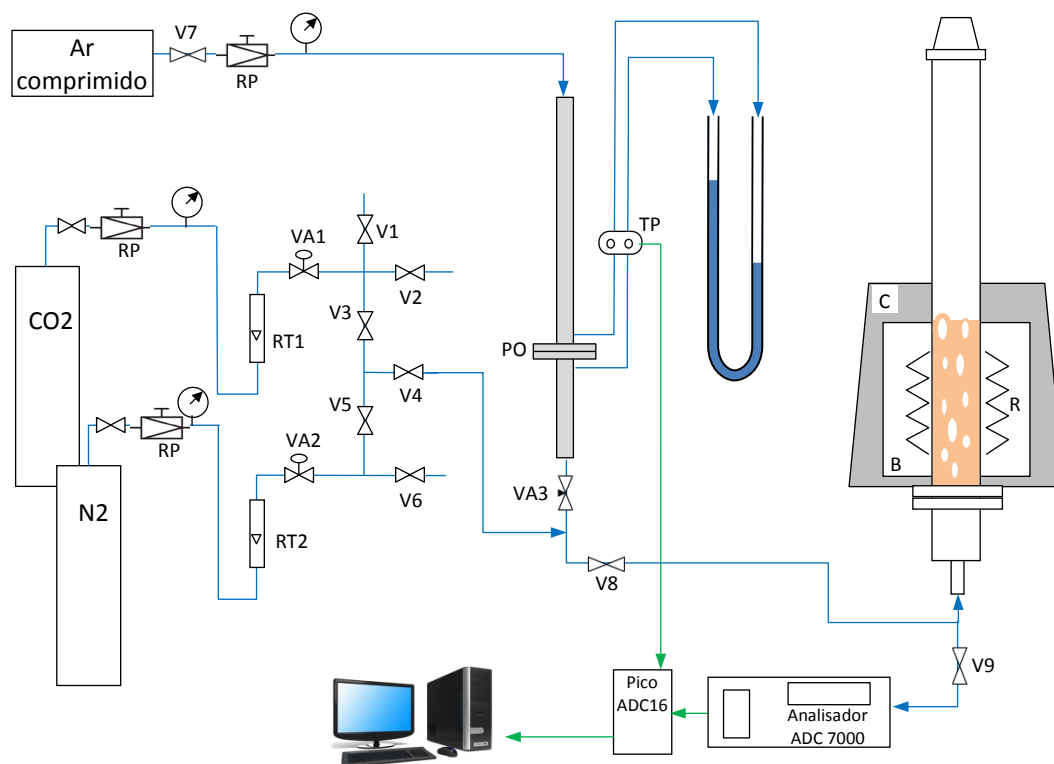
O medidor de placa orifício consiste num disco de latão com 1,5 mm de espessura e 11,5 cm de diâmetro que tem um furo central com 1,8 mm de diâmetro chanfrado a jusante. A placa orifício encontra-se apertada entre duas flanges ligadas a dois tubos de aço inoxidável AISI 304 de 22 mm de diâmetro externo. Os comprimentos dos tubos antes e depois da placa orifício são respetivamente 700 mm e 300 mm.

A calibração do medidor de placa orifício permite estabelecer uma relação entre o caudal de fluido e a queda de pressão que ele sofre ao passar pelo orifício. Assim, a montante e a jusante da placa foram ligadas tomas de pressão cujo valor diferencial era medido por um manómetro diferencial de coluna de água e por um transdutor diferencial de pressão da marca *ÓMEGA*, modelo *PXI43-2,5BD5V*. As tomas de pressão foram posicionadas nos dois tubos a 18 mm da placa orifício, quer a montante, quer a jusante.

Esta placa orifício foi calibrada para uma pressão de 1 bar relativo pelo método do gás traçador. Este método consiste em misturar um caudal conhecido de um determinado gás com o caudal de gás que se pretende conhecer. Como gás traçador foi neste caso utilizado dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). A fração volúmica de CO<sub>2</sub> da mistura,

medida por um analisador previamente calibrado, permite determinar o caudal de gás desconhecido, que neste caso é o caudal de ar.

Para a calibração foi necessário realizar a seguinte montagem experimental:



**Figura B.1 – Esquema da instalação utilizada para calibrar a placa orifício segundo o método do gás traçador. PO – placa orifício; RT – rotâmetros; RP – redutoras de pressão; TP – transdutor de pressão; VA – válvulas de agulha; V – válvulas de corte.**

Antes da leitura de cada ponto de calibração foi registada a temperatura e pressão atmosféricas e a fração volúmica seca de dióxido de carbono no ar comprimido. Nas linhas de ar comprimido e de CO<sub>2</sub> as válvulas redutoras de pressão foram reguladas por forma aos respetivos manómetros indicarem 1 bar. O caudal de ar foi regulado através da válvula de agulha VA3 e o de CO<sub>2</sub> foi regulado pela válvula de agulha VA1. A posição do flutuador do rotâmetro RT1, de acordo com a respetiva calibração prévia, indicava o caudal de CO<sub>2</sub> fornecido.

Cada ponto de calibração correspondeu a uma posição especificada da válvula VA3 e a posição do rotâmetro RT1, ou seja o caudal de CO<sub>2</sub>, foi escolhida de modo à

concentração de CO<sub>2</sub> da mistura se manter dentro da gama de medida do analisador. Para cada ponto de calibração foram registadas a leitura do analisador de CO<sub>2</sub> referente à fração volúmica seca de dióxido de carbono presente na mistura, a pressão diferencial lida no manómetro de coluna de água e o sinal de saída, em tensão, do transdutor de pressão.

A determinação do caudal mássico de ar pelo método do gás traçador é feita através do balanço de massa à mistura das duas correntes de gás. Se  $X_1$  e  $X_2$  forem as frações mássicas de CO<sub>2</sub> do ar comprimido e da mistura respetivamente, o balanço de massa é dado pela seguinte equação.

$$\dot{m}_{ar}X_1 + \dot{m}_{CO_2} = (\dot{m}_{ar} + \dot{m}_{CO_2})X_2 \quad (B.1)$$

E então o caudal mássico de ar vem:

$$\dot{m}_{ar} = \frac{\dot{m}_{CO_2}(1 - X_2)}{X_2 - X_1} \quad (B.2)$$

Tendo em conta que o analisador não fornece a concentração mássica mas sim a concentração molar ou volúmica, então é necessário converter as frações molares de CO<sub>2</sub> no ar ( $Y_1$ ) e na mistura ( $Y_2$ ) nas frações mássicas  $X_1$  e  $X_2$ .

$$X = \frac{YM_{CO_2}}{YM_{CO_2} + (1 - Y)M_{ar}} \quad (B.3)$$

Nesta expressão  $M_{CO_2}$  é a massa molecular do CO<sub>2</sub> (44 kg/kmol) e  $M_{ar}$  é a massa molecular do ar atmosférico (28,96 kg/kmol).

Na Figura B.2 encontra-se representada a curva de calibração do medidor de placa orifício obtida pelo método do gás traçador e a respetiva equação da linha de ajuste. Optou-se por representar o caudal mássico de ar em função do diferencial de pressão entre as duas tomas de pressão em milímetros de coluna de água.

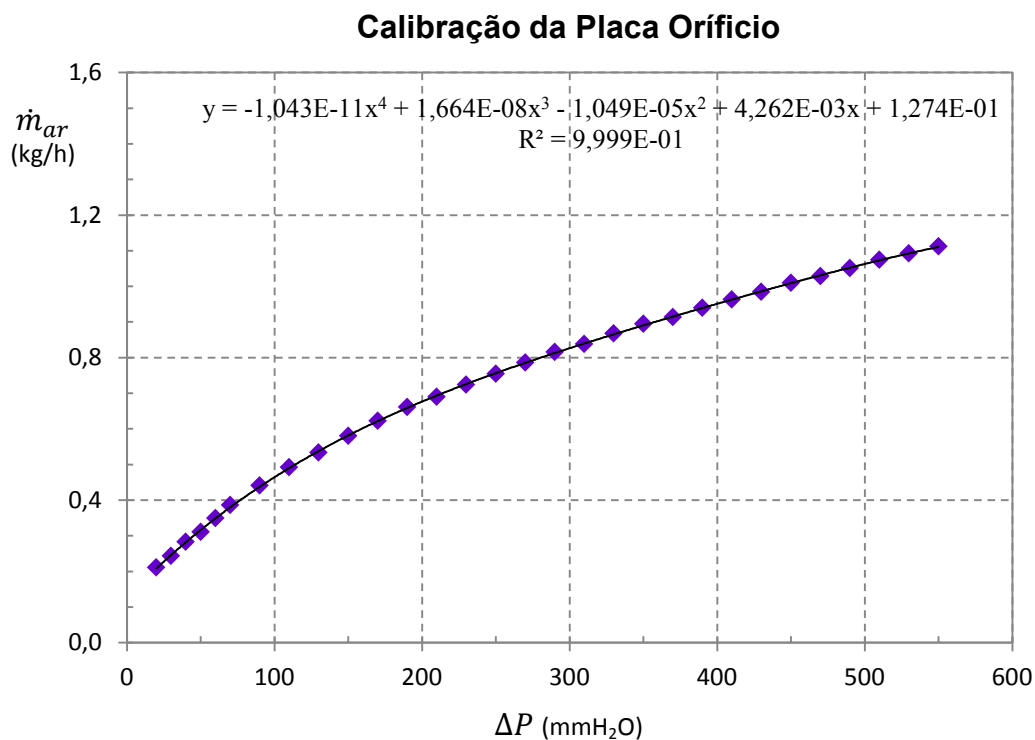


Figura B.2 – Curva de calibração da placa orifício, com ar à pressão relativa de 1 bar.

## B.2. Calibração dos Rotâmetros

Os dois rotâmetros necessários à calibração, quer da placa orifício, quer do analisador de gases, foram calibrados pelo método do deslocamento positivo.

Foram utilizados rotâmetros da marca *KDG FLOWMETERS* tendo-se recorrido ao *2D150* com flutuador de rubi para o azoto e ao *2B150*, também com flutuador de rubi, para o dióxido de carbono.

Este método de calibração consiste em introduzir o gás, cujo caudal se pretende conhecer, num reservatório inicialmente cheio de água sendo esta empurrada para fora do reservatório pela entrada do gás. Medindo a massa de água que saiu do reservatório num determinado intervalo de tempo pode-se determinar o caudal de gás que foi introduzido no reservatório.

Admitindo que o gás é insolúvel na água e considerando que o escoamento se desenvolve em regime uniforme, o balanço mássico ao reservatório num intervalo de

tempo  $dt$  permite relacionar a variação da massa de gás contida no reservatório ( $m_g$ ) com o caudal mássico de gás que entra no reservatório ( $\dot{m}_g$ ) pela expressão

$$dm_g = d(V_g \cdot \rho_g) = \dot{m}_g \cdot dt \quad (\text{B.4})$$

onde  $V_g$  é o volume de gás que entrou e  $\rho_g$  é a sua massa volúmica. Por outro lado, a variação da massa de água no reservatório ( $m_l$ ) relaciona-se com o caudal mássico de água que sai do reservatório ( $\dot{m}_l$ ) pela expressão

$$dm_l = d(V_l \cdot \rho_l) = -\dot{m}_l \cdot dt = -\rho_l \cdot \dot{V}_l \cdot dt \quad (\text{B.5})$$

onde  $V_l$  é o volume de água que saiu,  $\rho_l$  é a sua massa específica e  $\dot{V}_l$  é o respectivo caudal volúmico.

Considerando que a água é um fluido incompressível ( $\rho_l \approx \text{const.}$ ),

$$dV_l = -\dot{V}_l \cdot dt \quad (\text{B.6})$$

E se o reservatório for rígido pode-se escrever:

$$V_l + V_g = V = \text{const.} \Rightarrow dV_l + dV_g = 0 \Rightarrow dV_l = -dV_g \quad (\text{B.7})$$

Substituindo a expressão B.7 em B.6 resulta

$$dt = \frac{dV_g}{\dot{V}_l} \quad (\text{B.8})$$

Partindo da equação B.4 pode-se escrever:

$$d(V_g \cdot \rho_g) = dV_g \cdot \rho_g + V_g \cdot d\rho_g = \rho_g \cdot \dot{V}_g \cdot dt \quad (\text{B.9})$$

Conjugando com a equação B.8 obtém-se:

$$dV_g \cdot \rho_g - \rho_g \cdot \dot{V}_g \cdot \frac{dV_g}{\dot{V}_l} = -V_g \cdot d\rho_g \quad (\text{B. 10})$$

$$\frac{dV_g}{V_g} \left( 1 - \frac{\dot{V}_g}{\dot{V}_l} \right) = -\frac{d\rho_g}{\rho_g} \quad (\text{B. 11})$$

Integrando esta expressão entre os estados inicial e final:

$$\ln \left( \frac{V_{g2}}{V_{g1}} \right) \cdot \left( \frac{\dot{V}_g}{\dot{V}_l} - 1 \right) = \ln \left( \frac{\rho_{g2}}{\rho_{g1}} \right) \quad (\text{B. 11})$$

Como a evolução do gás é isotérmica no intervalo de tempo, pela lei dos gases perfeitos a razão entre as pressões final e inicial do gás  $p_{g2}/p_{g1} = \rho_{g2}/\rho_{g1}$ . Substituindo na equação anterior e resolvendo:

$$\dot{V}_g = \dot{V}_l \cdot \left[ 1 + \frac{\ln(p_{g2}/p_{g1})}{\ln(V_{g2}/V_{g1})} \right] \quad (\text{B. 12})$$

Pode-se então concluir, a partir desta equação, que o caudal volúmico de gás que entra no reservatório e o caudal volúmico de água que sai são iguais se o volume inicial de gás dentro do reservatório for nulo. Compreende-se assim a conveniência de iniciar cada ensaio de calibração sempre com o reservatório cheio de água. De outro modo seria necessário conhecer o  $V_{g1}$  para se poder utilizar a relação B.12.

A calibração de um rotâmetro pretende estabelecer uma relação entre a posição do flutuador e o caudal de gás. Neste caso pretende-se determinar o caudal de gás correspondente a cada posição do flutuador a partir da massa de água que sai do reservatório num determinado intervalo de tempo. Admitindo que o reservatório inicialmente não contém nenhum gás:

$$\dot{V}_g = \dot{V}_l = \frac{m_l}{\Delta t \cdot \rho_l} \quad (\text{B. 13})$$

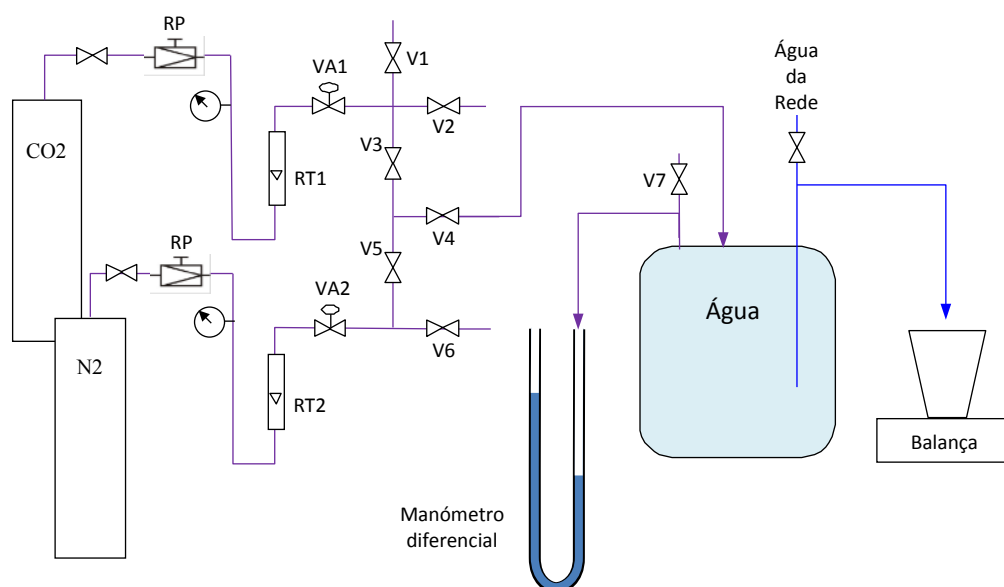


Finalmente o caudal mássico de gás pode ser determinado diretamente pela seguinte expressão:

$$\dot{m}_g = \frac{m_l}{\Delta t \cdot \rho_l} \cdot \frac{M \cdot (\Delta P + P_a)}{R_u \cdot T_a} \quad (\text{B. 14})$$

Onde  $M$  é a massa molecular do gás,  $P_a$  é a pressão atmosférica,  $T_a$  é a temperatura ambiente e  $R_u$  é a constante universal dos gases perfeitos ( $8314 \text{ J} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Quanto ao  $\Delta P$ , este corresponde à variação da pressão dentro do reservatório durante o ensaio e foi obtido pela média aritmética das leituras efetuadas.

A instalação experimental utilizada para implementar este método de calibração encontra-se representada na Figura B.3.



**Figura B.3 – Esquema da instalação utilizada para calibrar os rotâmetros segundo o método do deslocamento positivo. RT – rotâmetros; RP – redutoras de pressão; VA – válvulas de agulha; V – válvulas de corte.**

Esta instalação foi montada não só para calibrar cada um dos rotâmetros, mas também para permitir efetuar misturas de gases.

Para calibrar o rotâmetro de CO<sub>2</sub> (RT1) era necessário abrir a válvula V3 e fechar a válvula V5, ficando a válvula V2 como descarga para a atmosfera. Para calibrar o rotâmetro de N<sub>2</sub> (RT2) fechava-se a válvula V3 e abria-se a válvula V5, ficando a válvula V6 como descarga para a atmosfera.

O procedimento para cada ensaio de calibração do rotâmetro RT1 começava com o reservatório completamente cheio de água e com a válvula V7 aberta para regularizar a pressão do reservatório. Por ação sobre a válvula de agulha VA1 o caudal de gás era regulado para a posição do flutuador desejada, acertando-se a posição deste sempre pela sua superfície superior. Durante esta regulação ajustava-se a redutora de pressão de modo a manter 1 bar relativo na linha de alimentação e o gás era descarregado para a atmosfera mantendo-se a válvula V2 aberta e a válvula V4 fechada.

O ensaio era iniciado fechando a válvula V7, abrindo a V4 e fechando a V2. A pressão no manómetro diferencial começava a subir até a água começar a sair para um recipiente secundário, altura em que se anotava o valor da pressão. Numa ação rápida e simultânea comutava-se a água para o recipiente previamente pesado e iniciava-se a contagem do tempo. No decurso do ensaio eram efetuadas leituras do manómetro diferencial em intervalos de tempo regulares. O ensaio terminava comutando a água para o recipiente secundário e parando a contagem do tempo em simultâneo. Abria-se a válvula V2 e fechava-se a V4. A massa de água era então pesada numa balança da marca *Precisa* modelo 6200 e registavam-se a pressão e temperatura ambientes.

Por fim procedia-se à preparação de novo ensaio abrindo a água da rede para encher o reservatório ao mesmo tempo que se purgava o gás abrindo a válvula V7. O recipiente de recolha da água era despejado e pesado para novo ensaio.

A calibração de cada posição do flutuador foi repetida três vezes sendo o caudal mássico de gás correspondente obtido da média dos valores das repetições.

Para a calibração do rotâmetro RT2 procedeu-se do mesmo modo mas por ação sobre as válvulas da linha de gás respetiva.

As figuras seguintes apresentam as curvas de calibração obtidas para os rotâmetros 2B150R e 2D150R, o primeiro foi calibrado para CO<sub>2</sub> e o segundo foi calibrado para N<sub>2</sub>.

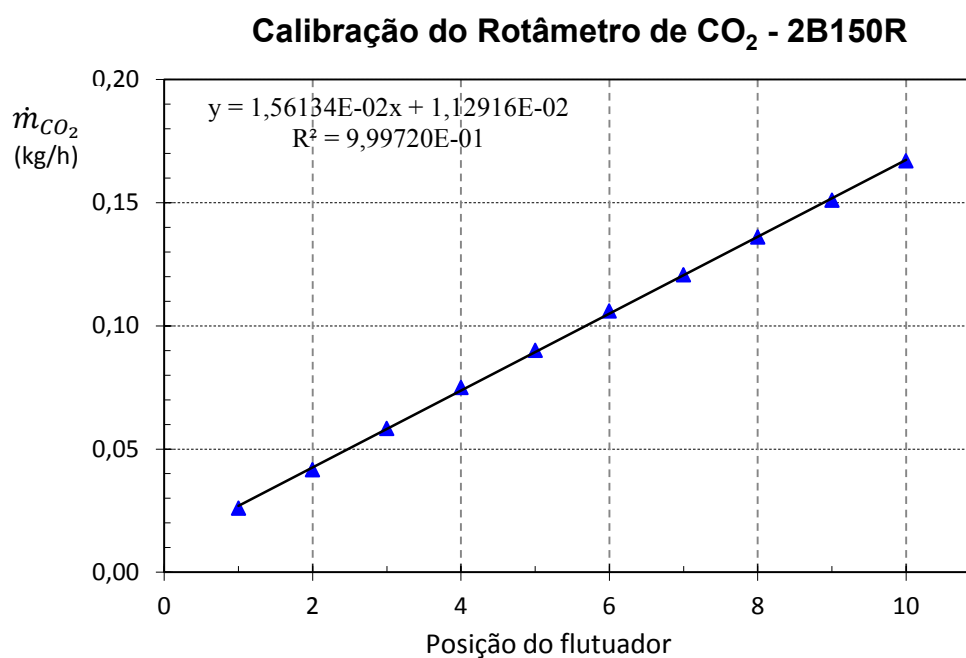


Figura B.4 – Curva de calibração do rotâmetro 2B150R, com CO<sub>2</sub> à pressão relativa de 1 bar.

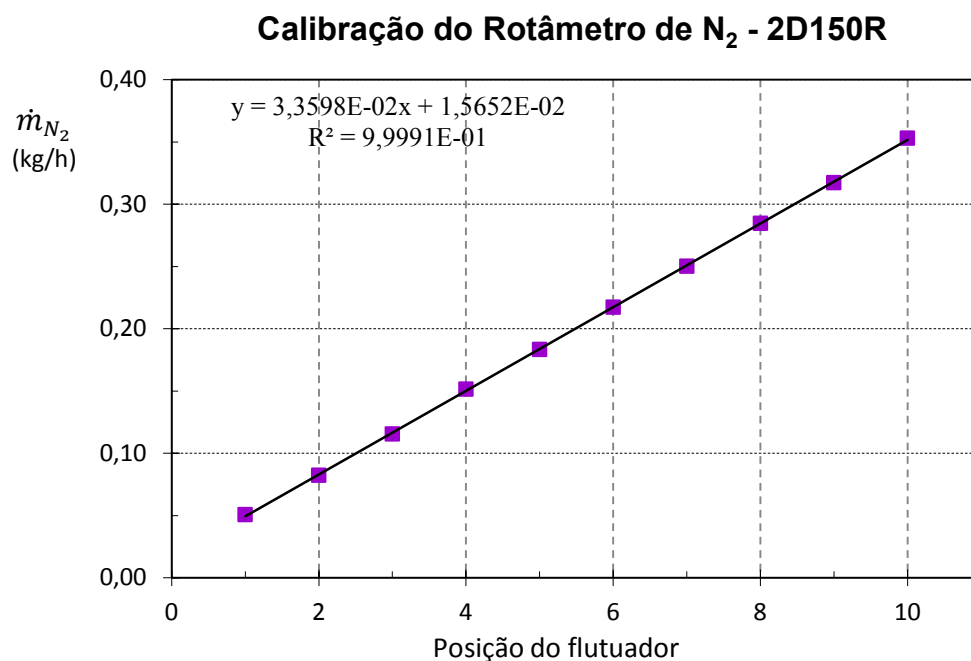


Figura B.5 – Curva de calibração do rotâmetro 2D150R, com N<sub>2</sub> à pressão relativa de 1 bar.

### B.3. Calibração do Analisador de Gases

A calibração do analisador de gases *ADC 7000* divide-se em duas fases: o acerto do zero e a calibração da gama.

Para o acerto do zero o analisador possui uma função que executa um procedimento automático para essa tarefa. Para tal, recorre a um granulado de *soda lime* contido num frasco de vidro incorporado no próprio analisador. A *soda lime* é uma mistura de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) com hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e é utilizada para absorver o dióxido de carbono. No presente caso tem adicionado um indicador que muda de cor, de verde para castanho, à medida que a capacidade de absorção se vai reduzindo.

Ao utilizador resta confirmar a qualidade da *soda lime* e seleccionar o comando que dá início ao procedimento.

Para calibrar a gama é necessário um gás com uma concentração molar de dióxido de carbono conhecida. De acordo com o manual do fabricante esse gás deve ter uma concentração entre 50 e 100 % da gama de medida.

A instalação representada esquematicamente na Figura B.6 permitiu efetuar misturas de dióxido de carbono e azoto com concentrações molares conhecidas, graças à calibração prévia dos rotâmetros.

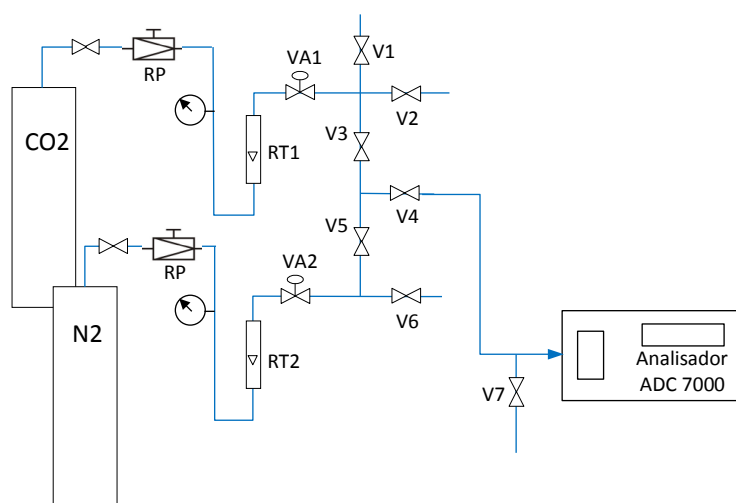


Figura B.6 – Esquema da instalação utilizada para a calibração do analisador de gases.

Tendo em conta que se pretendia utilizar a gama de medida de 0 a 20%, foi utilizada uma mistura com uma concentração molar de CO<sub>2</sub> de 14,10 %.

O procedimento adotado começava pela ligação da linha da mistura de gases à entrada do analisador que é própria para esta calibração. Com a válvula V7 aberta para a atmosfera afinavam-se os caudais de ambos os gases através das válvulas de agulha VA1 e VA2 mantendo uma pressão de 1 bar relativo em ambas as linhas. O valor da concentração molar de CO<sub>2</sub> da mistura era introduzido no teclado do analisador e era dado início ao processo interno de calibração. Depois de surgir a mensagem que confirmava o sucesso da calibração, a linha da mistura de gases era ligada à entrada do analisador que é própria para a análise dos gases e ligava-se a bomba interna de aspiração. Tendo o especial cuidado de garantir que o caudal aspirado era inferior ao caudal da mistura, confirmava-se a calibração.

Adotou-se como regra efetuar o acerto do zero e a calibração da gama no início de cada dia de ensaios.



## ANEXO C

### C. ANÁLISE DE INCERTEZAS

---

Nenhuma medição experimental é perfeita, pelo contrário, a medição de qualquer variável contém sempre imprecisões. Por isso é importante que o investigador conheça e compreenda as possíveis fontes e magnitudes dos erros que podem influenciar as suas medições. Além disso, é fundamental que, juntamente com as medições, sejam referidas as magnitudes desses erros potenciais, geralmente sob a forma de uma incerteza. Desta forma, outros que pretendam utilizar os valores dessas medições ficam a conhecer o nível de confiança que lhe está atribuído.

A medição de uma variável está sujeita a várias fontes de erros que se podem classificar em erros sistemáticos ou erros aleatórios.

Os erros sistemáticos, também designados como erros fixos, geralmente provêm da calibração dos instrumentos e da aquisição e redução dos dados. A calibração introduz sempre algum erro dado que a referência utilizada nunca é perfeita. A aquisição de dados está sujeita a erros com origem no ambiente e na instalação, tais como a temperatura, humidade, ou efeitos eletrónicos e ainda os inerentes aos sistemas que condicionam, adquirem e armazenam o sinal de saída. Os erros associados à redução de dados estão relacionados, por exemplo, com o uso de equações de curvas de ajuste. Os erros sistemáticos podem ser reduzidos por uma calibração adequada do sistema de medição mas nunca podem ser completamente eliminados.

Os erros aleatórios, também designados erros de precisão ou de repetibilidade, são devidos a qualquer efeito que provoque a não repetibilidade dos resultados das medições de uma mesma variável. Exemplos são as flutuações eletrónicas aleatórias ou a dificuldade em manter as condições de regime permanente.

De acordo com Coleman e Steele (1999) a incerteza total associada à medição de uma variável  $X$  é dada por,

$$U_X = \sqrt{B_X^2 + P_X^2} \quad (\text{C. 1})$$

Onde  $U_X$  é a incerteza total associada à medição da variável  $X$ ;  $B_X$  é a incerteza sistemática associada à medição da variável  $X$ ;  $P_X$  é a incerteza aleatória associada à medição da variável  $X$ .

No entanto, por vezes a grandeza  $r$  que se pretende determinar não pode ser medida diretamente e recorre-se a um conjunto de diferentes variáveis ( $X_1$  a  $X_j$ ) correlacionadas por uma equação de redução.

$$r = r(X_1, X_2, \dots, X_j) \quad (\text{C. 2})$$

Neste caso, as incertezas de cada variável  $X_i$  propagam-se pela equação de redução até ao resultado final da grandeza  $r$ .

Assumindo que não existem incertezas sistemáticas e aleatórias correlacionadas, a equação de propagação de incertezas vem

$$B_r^2 = \sum_{i=1}^j \theta_i^2 B_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{j-1} \sum_{k=i+1}^j \theta_i \theta_k B_{ik} \quad (\text{C. 3})$$

$$P_r^2 = \sum_{i=1}^j \theta_i^2 P_i^2 \quad (\text{C. 4})$$

onde  $B_i$  e  $P_i$  são as incertezas sistemáticas e aleatórias da variável  $X_i$ ,  $B_{ik}$  é um estimador para a covariância e  $\theta_i = \frac{\partial x}{\partial X_i}$ . Em situações onde as medições das diferentes variáveis não partilham fontes de erros, os termos da covariância são nulos.

O procedimento usado na análise de incertezas detalhada, consiste em identificar as fontes elementares de erros, investigar a sua contribuição, estimar a incerteza sistemática e a incerteza de precisão para cada variável medida e usar as expressões da análise de incertezas para obter valores para a incerteza sistemática  $B_r$ , e para a incerteza aleatória  $P_r$ , do resultado pretendido.



### C.1. Incerteza Associada ao Método do Deslocamento Positivo

Tendo em conta a expressão para o cálculo do caudal de um gás pelo método do deslocamento positivo (Equação B.14),

$$\dot{m}_g = \frac{m_l}{\Delta t \cdot \rho_l} \cdot \frac{M \cdot (\Delta P + P_a)}{R_u \cdot T_a} \quad (\text{B.14})$$

foram consideradas as incertezas relativas à medição das seguintes variáveis:  $m_l$ ,  $\Delta t$ ,  $(\Delta P + P_a)$  e  $T_a$ . Assim, por aplicação da equação C.3, a incerteza sistemática associada a esses caudais é dada por,

$$B_{\dot{m}_g} = \left[ \left( \frac{\partial \dot{m}_g}{\partial m_l} B_{m_l} \right)^2 + \left( \frac{\partial \dot{m}_g}{\partial \Delta t} B_{\Delta t} \right)^2 + \left( \frac{\partial \dot{m}_g}{\partial (\Delta P + P_a)} B_{(\Delta P + P_a)} \right)^2 + \left( \frac{\partial \dot{m}_g}{\partial T_a} B_{T_a} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{C.5})$$

em que

$$B_{(\Delta P + P_a)} = \sqrt{B_{\Delta P}^2 + B_{P_a}^2} \quad (\text{C.6})$$

Resolvendo as derivadas e dividindo ambos os membros por  $\dot{m}_g$ , a incerteza sistemática em termos relativos vem

$$\frac{B_{\dot{m}_g}}{\dot{m}_g} = \left[ \left( \frac{B_{m_l}}{m_l} \right)^2 + \left( \frac{B_{\Delta t}}{\Delta t} \right)^2 + \left( \frac{B_{(\Delta P + P_a)}}{(\Delta P + P_a)} \right)^2 + \left( \frac{B_{T_a}}{T_a} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{C.7})$$

Para determinar as incertezas sistemáticas de cada variável medida diretamente  $B_i$ , Coleman e Steele (1999) recomendam a utilização das informações dos fabricantes de cada instrumento de medida.

Em relação à incerteza aleatória  $P_r$ , associada à medição dos caudais de gases pelo método do deslocamento positivo, facilmente se compreende que da equação de propagação de incertezas C.4 resulta uma expressão semelhante à equação C.7 onde as incertezas sistemáticas são substituídas pelas incertezas aleatórias  $P_i$ .

Segundo Coleman e Steele (1999) a incerteza aleatória associada à resolução de um instrumento de medida pode ser considerada igual a metade da menor divisão de escala ou do dígito menos significativo.

No entanto, os autores consideram que a determinação da incerteza aleatória  $P_r$  a partir do desvio padrão de uma amostra de  $N$  medições é mais vantajosa e este deve ser o método utilizado sempre que possível. Para tal recorre-se à seguinte expressão:

$$P_i = \frac{tS_i}{\sqrt{N}} \quad (\text{C. 8})$$

Nesta expressão  $N$  representa o número de elementos da amostra,  $S_i$  o desvio padrão da amostra e  $t$  a distribuição de Gauss.

Na Tabela C.1 são apresentadas as incertezas sistemáticas para cada uma das variáveis consideradas. Os respetivos valores foram obtidos com base nas informações dos fabricantes dos instrumentos exceto para o manómetro diferencial de coluna de água. Nesse caso, por ter sido manufaturado, considerou-se razoável utilizar uma incerteza igual à menor divisão da escala de leitura.

**Tabela C.1 – Incertezas Sistemáticas associadas à medição de cada variável.**

Variável	Exatidão	Incerteza Sistemática	
Massa de água	+/- 0,0001 kg	$B_{m_l}$	0,0001 kg
Tempo	0,1s/1h	$B_{\Delta t}$	0,0083 s
Pressão manómetro U	+/- 1 mmH <sub>2</sub> O	$B_{\Delta P}$	9,8 Pa
Pressão atmosférica	+/- 1 mmHg	$B_{P_a}$	0,1333 kPa
Pressão reservatório		$B_{(\Delta P + P_a)}$	0,1336 kPa
Temperatura ambiente	+/- 0,5 °C	$B_{T_a}$	0,5 °C

Com estes dados, com os dados da calibração e por aplicação da equação C.7 determinou-se a incerteza sistemática associada à medição do caudal de CO<sub>2</sub>, para cada posição do rotâmetro. Chama-se a atenção para a necessidade de utilizar a temperatura ambiente em valores absolutos tal como na equação B.14.

A incerteza aleatória, para cada posição do rotâmetro, foi determinada a partir da equação C.8. Tendo em conta que durante a calibração foram efetuadas cinco medições para cada posição do rotâmetro, determinou-se o desvio padrão da amostra tendo em conta este facto. Para um nível de confiança de 95 % e com  $N = 5$  obteve-se o valor  $t = 2,571$  da Tabela A.2 de Coleman e Steele (1999).

Por último, a incerteza total foi determinada por aplicação da equação C.1.

Na Tabela C.2 encontram-se resumidos os dados utilizados e os resultados obtidos na determinação das incertezas relativas à medição do caudal de CO<sub>2</sub>. Note-se que a incerteza sistemática é praticamente constante o que reflete o peso das incertezas relativas à medição da pressão e da temperatura. Em relação à incerteza total, esta é sempre inferior a 1% e geralmente fica abaixo de 0,5 %.

**Tabela C.2 – Determinação da incerteza total associada à medição do caudal de CO<sub>2</sub>.**

Pos. Flutua- dor	$m_l$ (kg)	$\Delta t$ (s)	$\Delta P + P_a$ (kPa)	$T_a$ (°C)	$\dot{m}_{CO_2}$ (kg/s)	$S_{\dot{m}_{CO_2}}$ (kg/s)	$\frac{B_{\dot{m}_{CO_2}}}{\dot{m}_{CO_2}}$ (%)	$\frac{P_{\dot{m}_{CO_2}}}{\dot{m}_{CO_2}}$ (%)	$\frac{U_{\dot{m}_{CO_2}}}{\dot{m}_{CO_2}}$ (%)
1	1,046	300,6	98,18	22,5	6,13E-06	2,87E-08	0,22	0,54	0,58
2	1,865	300,8	98,21	22,7	1,09E-05	2,56E-09	0,22	0,03	0,22
3	2,763	300,6	98,31	22,8	1,62E-05	1,25E-08	0,22	0,09	0,23
4	2,896	240,6	98,37	22,5	2,13E-05	2,29E-08	0,22	0,12	0,25
5	2,585	180,6	98,36	22,3	2,53E-05	6,55E-08	0,22	0,30	0,37
6	3,025	180,5	98,39	22,3	2,96E-05	3,84E-09	0,22	0,01	0,22
7	3,424	180,5	98,43	22,4	3,35E-05	4,73E-08	0,22	0,16	0,27
8	3,222	150,7	98,44	22,4	3,78E-05	6,44E-08	0,22	0,20	0,29
9	3,559	150,7	98,56	21,4	4,19E-05	6,60E-08	0,22	0,18	0,28
10	3,073	120,9	98,53	21,4	4,51E-05	5,78E-08	0,22	0,15	0,26

A determinação das incertezas associadas à medição do caudal de N<sub>2</sub> seguiu um procedimento igual e os instrumentos de medida utilizados foram os mesmos, com

exceção do rotâmetro. Assim resumem-se na Tabela C.3 os dados utilizados e os resultados obtidos na determinação das incertezas relativas à medição do caudal de  $N_2$ . Mais uma vez, o peso das incertezas relativas à medição da pressão e da temperatura faz com que a incerteza sistemática não varie significativamente. Relativamente à incerteza total, verifica-se que é sempre inferior a 0,5 %.

**Tabela C.3 – Determinação da incerteza total associada à medição do caudal de  $N_2$ .**

Pos. Flutua- dor	$m_l$ (kg)	$\Delta t$ (s)	$\Delta P + P_a$ (kPa)	$T_a$ (°C)	$\dot{m}_{N_2}$ (kg/s)	$S_{\dot{m}_{N_2}}$ (kg/s)	$\frac{B_{\dot{m}_{N_2}}}{\dot{m}_{N_2}}$ (%)	$\frac{P_{\dot{m}_{N_2}}}{\dot{m}_{N_2}}$ (%)	$\frac{U_{\dot{m}_{N_2}}}{\dot{m}_{N_2}}$ (%)
1	3,643	300,5	98,69	14,8	1,40E-05	1,39E-08	0,22	0,11	0,25
2	4,726	240,5	98,86	14,6	2,28E-05	7,20E-08	0,22	0,36	0,42
3	4,984	180,6	99,07	14,7	3,21E-05	1,05E-07	0,22	0,38	0,44
4	5,446	150,6	99,09	14,7	4,20E-05	8,21E-08	0,22	0,22	0,31
5	5,268	120,5	99,30	14,8	5,09E-05	7,25E-08	0,22	0,16	0,27
6	5,490	106,0	99,45	15,0	6,03E-05	1,55E-07	0,22	0,30	0,37
7	5,368	90,2	99,60	15,0	6,95E-05	8,87E-08	0,22	0,15	0,26
8	5,135	75,5	99,18	15,0	7,90E-05	1,13E-07	0,22	0,16	0,27
9	4,616	60,6	98,78	15,1	8,81E-05	2,86E-07	0,22	0,37	0,43
10	5,109	60,4	98,95	15,0	9,80E-05	2,98E-07	0,22	0,35	0,41

Na determinação destas incertezas não foram considerados os erros relativos à regressão linear utilizada para obter as curvas de calibração. Na realidade as equações das curvas não foram necessárias, pois foram utilizados os dados de calibração correspondentes às posições dos rotâmetros em causa.

## C.2. Incerteza Associada à Calibração do Analisador

Para a calibração do analisador de gases foi feita uma mistura de caudais de  $CO_2$  e  $N_2$  de modo a obter-se um escoamento de gás com uma concentração molar de dióxido de carbono de 14,10 %. A concentração molar de  $CO_2$  da mistura ( $Y_{CO_2}$ ) pode ser obtida por

$$Y_{CO_2} = \frac{\dot{V}_{CO_2}}{\dot{V}_{N_2} + \dot{V}_{CO_2}} = \frac{\dot{m}_{CO_2} R_{CO_2}}{\dot{m}_{N_2} R_{N_2} + \dot{m}_{CO_2} R_{CO_2}} \quad (C.9)$$

Onde  $\dot{V}$  representa o caudal volúmico,  $\dot{m}$  o caudal mássico e  $R$  a constante particular de cada gás.

Para determinar a incerteza total associada à calibração do analisador foram consideradas as incertezas de medição das variáveis  $\dot{m}_{CO_2}$  e  $\dot{m}_{N_2}$ . Por aplicação da equação de propagação de incertezas C.3, vem

$$B_{Y_{CO_2}} = \left[ \left( \frac{\partial Y_{CO_2}}{\partial \dot{m}_{CO_2}} B_{\dot{m}_{CO_2}} \right)^2 + \left( \frac{\partial Y_{CO_2}}{\partial \dot{m}_{N_2}} B_{\dot{m}_{N_2}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (C.10)$$

Resolvendo as derivadas e dividindo ambos os membros por  $Y_{CO_2}$ , a incerteza sistemática em termos relativos vem

$$\frac{B_{Y_{CO_2}}}{Y_{CO_2}} = \left[ \left( \frac{\dot{m}_{N_2} R_{N_2} R_{CO_2}}{(\dot{m}_{N_2} R_{N_2} + \dot{m}_{CO_2} R_{CO_2}) \dot{m}_{CO_2} R_{CO_2}} B_{\dot{m}_{CO_2}} \right)^2 + \left( \frac{-\dot{m}_{CO_2} R_{CO_2} R_{N_2}}{(\dot{m}_{N_2} R_{N_2} + \dot{m}_{CO_2} R_{CO_2}) \dot{m}_{CO_2} R_{CO_2}} B_{\dot{m}_{N_2}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (C.11)$$

As incertezas sistemáticas de medição dos caudais de gases,  $B_{\dot{m}_{CO_2}}$  e  $B_{\dot{m}_{N_2}}$ , foram determinadas anteriormente para cada posição dos rotâmetros correspondentes. Para se obter a concentração molar de  $CO_2$  desejada foram utilizadas as posições 5 e 10 para os rotâmetros de  $CO_2$  e  $N_2$ , respetivamente.

A equação C.11 permite obter a incerteza sistemática na concentração molar de  $CO_2$  da mistura de gases. Em relação à incerteza aleatória  $P_{Y_{CO_2}}$ , a sua determinação foi efetuada de modo semelhante, por recurso às incertezas aleatórias,  $P_{\dot{m}_{CO_2}}$  e  $P_{\dot{m}_{N_2}}$ , determinadas anteriormente.

Na Tabela C.4 são apresentados os valores correspondentes às variáveis em causa, às respetivas incertezas e os resultados da determinação da incerteza total  $U_{Y_{CO_2}}$

associada à concentração molar de  $\text{CO}_2$  no gás usado na calibração do analisador. Essa incerteza total situa-se abaixo de 0,5 %.

**Tabela C.4 – Determinação da incerteza total associada à calibração do analisador.**

$Y_{\text{CO}_2}$ (%v/v)	Gás	Posição flutuador	$\dot{m}$ (kg/s)	$B_i$ (kg/s)	$P_i$ (kg/s)	$U_{Y_{\text{CO}_2}}$ (%v/v)	$\frac{U_{Y_{\text{CO}_2}}}{Y_{\text{CO}_2}}$ (%)
14,10	$\text{CO}_2$	5	2,53E-05	5,49E-08	6,65E-08	0,065	0,46
	$\text{N}_2$	10	9,80E-05	2,16E-07	3,43E-07		

### C.3. Incerteza Associada à Medição da Concentração Molar de $\text{CO}_2$

Para determinar a incerteza associada à medição da concentração molar de  $\text{CO}_2$  ( $Y_{\text{CO}_2}$ ), quer a efetuada à saída do leito, quer a efetuada aquando da calibração da placa orifício, foram consideradas as incertezas relativas à calibração do analisador, a exatidão e resolução do analisador e os erros associados à aquisição e conversão A/D do sinal.

Em relação à calibração do analisador, as incertezas  $B_{\text{Calib}}$  e  $P_{\text{Calib}}$  foram determinadas durante o procedimento que levou à construção da Tabela C.4.

As informações do fabricante do analisador referem uma exatidão de 0,5 % do máximo da escala, que foi de 20 %, e uma resolução de 100 ppm. Assim a incerteza sistemática tomou-se como 0,1 % $\text{CO}_2$  (v/v) e a incerteza aleatória considerou-se igual a metade da resolução, 0,005 % $\text{CO}_2$  (v/v).

Quanto ao sistema de aquisição de dados o fabricante indica uma exatidão de 0,2 % e uma resolução de 16 bits. Para este trabalho a exatidão aplica-se sobre a gama utilizada, que foi 0 – 2,5 V, e a resolução distribui-se por toda a gama do sistema de aquisição que é  $\pm 2,5$  V, ou seja, numa faixa de 5 V. Assim a incerteza sistemática foi de 5 mV, enquanto a incerteza aleatória foi determinada da distribuição da gama de tensões de medida pelas posições digitais correspondentes aos 16 bits. Assim distribuindo os 5 V pelas  $2^{16}$  posições resultou numa resolução de 0,076 mV e a incerteza aleatória tomou-se como metade deste valor. Estes valores de incerteza tiveram de ser convertidos em termos de concentração molar de  $\text{CO}_2$  pela relação  $0,125 \text{ V} = 1 \text{ \%CO}_2$ .

As incertezas sistemática e aleatória totais da medição da concentração molar de CO<sub>2</sub> foram determinadas por

$$B_{Y_{CO_2}} = \sqrt{B_{Calib}^2 + B_{Analís}^2 + B_{SAquis}^2} \quad (C.12)$$

$$P_{Y_{CO_2}} = \sqrt{P_{Calib}^2 + P_{Analís}^2 + P_{SAquis}^2} \quad (C.13)$$

Na Tabela C.5 apresentam-se os resultados da determinação da incerteza total associada à medição da concentração molar de CO<sub>2</sub>. A incerteza total determinada foi de 0,126 %CO<sub>2</sub>, ou seja, numa determinada medição o valor real de  $Y_{CO_2}$  situa-se em  $\pm 0,126$  %CO<sub>2</sub> em torno do valor lido.

**Tabela C.5 – Determinação da incerteza total na medição da concentração molar de CO<sub>2</sub>.**

	Unidades	Calibração	Analísador	Sistema Aquisição	$Y_{CO_2}$	$U_{Y_{CO_2}}$ %CO <sub>2</sub> v/v
$B_i$	%CO <sub>2</sub> v/v	0,037	0,1	0,04	0,114	0,126
$P_i$	%CO <sub>2</sub> v/v	0,053	0,005	0,0003	0,053	

#### C.4. Incerteza Associada à Medição do Caudal de Ar

Para medir o caudal de ar fornecido ao leito utilizou-se uma placa orifício calibrada pelo método do gás traçador. A determinação do caudal de ar a partir do caudal de gás traçador faz-se pela Equação B.2. Se se desprezar a fração mássica de CO<sub>2</sub> presente no ar atmosférico a equação fica

$$\dot{m}_{ar} = \frac{\dot{m}_{CO_2}(1 - X_{CO_2})}{X_{CO_2}} = \dot{m}_{CO_2}(X_{CO_2}^{-1} - 1) \quad (C.14)$$

Onde  $\dot{m}_{CO_2}$  e  $X_{CO_2}$  representam o caudal mássico e a fração molar de dióxido de carbono, respetivamente.

Para determinar a incerteza total associada à calibração da placa orifício foram consideradas as incertezas de medição das variáveis  $\dot{m}_{CO_2}$  e  $X_{CO_2}$ . Por aplicação da equação de propagação de incertezas C.3 vem

$$B_{\dot{m}_{ar}} = \left[ \left( \frac{\partial \dot{m}_{ar}}{\partial \dot{m}_{CO_2}} B_{\dot{m}_{CO_2}} \right)^2 + \left( \frac{\partial \dot{m}_{ar}}{\partial X_{CO_2}} B_{X_{CO_2}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (C.15)$$

Resolvendo as derivadas e dividindo ambos os membros por  $\dot{m}_{ar}$ , a incerteza sistemática em termos relativos vem

$$\frac{B_{\dot{m}_{ar}}}{\dot{m}_{ar}} = \left[ \left( \frac{B_{\dot{m}_{CO_2}}}{\dot{m}_{CO_2}} \right)^2 + \left( \frac{B_{X_{CO_2}}}{X_{CO_2}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (C.16)$$

Para a incerteza aleatória chega-se a uma expressão idêntica a partir da equação C.4. Os valores das incertezas sistemáticas e aleatórias de cada uma das variáveis,  $\dot{m}_{CO_2}$  e  $X_{CO_2}$ , foram determinados nas secções anteriores (Tabelas C.2 e C.5). Na realidade houve necessidade de converter as incertezas de medição da fração molar ( $Y_{CO_2}$ ) em termos de fração mássica ( $X_{CO_2}$ ). A partir dos dados da calibração foram determinadas as incertezas associadas à medição do caudal de ar para cada diferencial de pressão ( $\Delta P$ ) na placa orifício. A Tabela C.6 apresenta um resumo dos dados utilizados e das incertezas obtidas.

Chama-se a atenção para o facto de a incerteza aleatória associada à medição do caudal de ar  $P_{\dot{m}_{ar}}$ , incluir os erros relativos à utilização da equação da curva de calibração obtida por regressão linear. De acordo com Coleman e Steele (1999), o recurso a este método para a medição de uma qualquer variável  $y_i$ , introduz uma incerteza que pode ser obtida por

$$P_{reg} = 2 \cdot \left[ \frac{\sum_{i=1}^{N_p} [y_i - (a_0 x_i^n + a_1 x_i^{n-1} + \dots + a_{n-1} x_i + a_n)]^2}{N_p - 2} \right]^{1/2} \quad (C.17)$$

Onde os valores do caudal de ar medidos durante a calibração (neste caso representados pela variável  $y_i$ ) são comparados com os obtidos pelo polinómio de regressão e  $N_p$  representa o número de pontos comparados.



No presente caso, recorreu-se a um total de 29 pontos de calibração e à curva de ajuste representada por um polinómio de 4º grau (Anexo B) tendo-se determinado que o valor absoluto deste erro aleatório é  $P_{reg} = 1,55 \times 10^{-6}$  kg/s.

Da Tabela C.6 verifica-se que a incerteza total associada à medição do caudal de ar é geralmente inferior a 2 % e, em particular na gama de caudais utilizados, a incerteza total situa-se próximo de 1,6 %.

**Tabela C.6 – Determinação da incerteza total associada à medição do caudal de ar.**

$\Delta P$ (mmH <sub>2</sub> O)	Posição Flutuador	$\dot{m}_{CO_2}$ (kg/s)	$X_{CO_2}$ --	$\dot{m}_{ar}$ (kg/s)	$B_{\dot{m}_{ar}}$ (kg/s)	$P_{\dot{m}_{ar}}$ (kg/s)	$U_{\dot{m}_{ar}}$ (kg/s)	$U_{\dot{m}_{ar}}/\dot{m}_{ar}$ (%)
50	4	2,13E-05	0,198	0,00009	9,57E-07	1,63E-06	1,89E-06	2,19
150	8	3,78E-05	0,190	0,00016	1,85E-06	1,80E-06	2,58E-06	1,60
250	10	4,52E-05	0,178	0,00021	2,52E-06	1,96E-06	3,20E-06	1,53
350	10	4,52E-05	0,154	0,00025	3,34E-06	2,22E-06	4,01E-06	1,61
450	10	4,52E-05	0,139	0,00028	4,10E-06	2,48E-06	4,79E-06	1,71
550	10	4,52E-05	0,128	0,00031	4,83E-06	2,76E-06	5,57E-06	1,80

### C.5. Incerteza Associada à Medição da Temperatura do Leito

A temperatura do leito fluidizado foi medida por um termopar tipo K ligado a um sistema de aquisição de dados *Pico TC08*. No que diz respeito ao termopar, sabe-se que a sua exatidão é função da temperatura e é dada por  $\pm 0,004 \times T$ , com  $T$  em °C. Em relação ao sistema de aquisição, o fabricante informa que a exatidão da temperatura lida é de  $\pm 0,002 \times T \pm 0,5$ , novamente com  $T$  em °C. Assim, as incertezas sistemáticas consideradas foram,  $B_K$  associada ao termopar e  $B_{Aq}$  associada ao sistema de aquisição.

A resolução de leitura utilizada foi de 0,1 °C e como tal considerou-se a incerteza aleatória  $P_T$  igual a metade desse valor.

A conjugação da incerteza sistemática do termopar e do sistema de aquisição foi determinada por

$$B_T = \sqrt{B_K^2 + B_{Aq}^2} \quad (\text{C.18})$$

E a incerteza total associada à medição a temperatura do leite foi obtida pela equação C.1, sendo os resultados apresentados na Tabela C.7. Verifica-se que a incerteza total é sempre inferior a 0,5 %.

**Tabela C.7 – Determinação da incerteza total associada à medição da temperatura do leite.**

$T_L$ (°C)	$B_K$ (°C)	$B_{Aq}$ (°C)	$B_T$ (°C)	$P_T$ (°C)	$U_T$ (°C)	$U_T/T_L$ (%)
750	3,0	2,0	3,61	0,05	3,61	0,48
800	3,2	2,1	3,83	0,05	3,83	0,48
850	3,4	2,2	4,05	0,05	4,05	0,48
875	3,5	2,25	4,16	0,05	4,16	0,48
900	3,6	2,3	4,27	0,05	4,27	0,47

## ANEXO D

### D. DETERMINAÇÃO DA ORDEM GLOBAL DE REAÇÃO

---

O desenvolvimento do modelo de queima (Capítulo 2) baseou-se na suposição de que o consumo de oxigénio na fase densa se dava segundo uma reação de primeira ordem. Como tal, é da maior importância confirmar a validade desse pressuposto para garantir a coerência do modelo de queima utilizado.

#### D.1. Método para a Determinação da Ordem de Reação

---

No Capítulo 2 a taxa de consumo de carbono  $R_o$  foi relacionada com a concentração de oxigénio na fase densa  $c_p$  através da expressão 2.22, onde  $K_1$  é a constante global da reação de primeira ordem.

$$R_o = 2\pi d^2 K_1 c_p \quad (2.22)$$

Se se admitir que a reação é de ordem  $n$ , a equação anterior pode ser modificada da seguinte forma:

$$R_o = 2\pi d^2 K_n c_p^n \quad (D.1)$$

Esta expressão pode ser resolvida por forma a explicitar a resistência da reação seguindo os seguintes passos:

$$R_o = 2\pi d^2 K_n c_p^{n-1} c_p \quad (D.2)$$

$$\frac{2\pi d^2 c_p}{R_o} = \frac{1}{K_n} \cdot \frac{1}{c_p^{n-1}} \quad (D.3)$$

$$\frac{2\pi d^2 c_p}{R_o} = \frac{1}{K_n} \cdot c_p^{1-n} \quad (\text{D. 4})$$

A partir da equação 2.22 pode-se escrever:

$$\frac{1}{K_1} = \frac{2\pi d^2 c_p}{R_o} \quad (\text{D. 5})$$

E a partir das equações D.4 e D.5 vem

$$\frac{1}{K_1} = \frac{1}{K_n} \cdot c_p^{1-n} \quad (\text{D. 6})$$

O valor de  $1/K_1$  corresponde à resistência global da reação considerada como de primeira ordem. Este valor foi determinado no Capítulo 3 a partir dos dados experimentais.

Esta expressão pode ser linearizada aplicando logaritmos a ambos os membros:

$$\ln \frac{1}{K_1} = \ln \frac{1}{K_n} + (1 - n) \ln c_p \quad (\text{D. 7})$$

Assim, a representação gráfica dos valores de  $\ln(1/K_1)$  em função de  $\ln c_p$  deve apresentar uma evolução linear e a ordem global da reação  $n$  pode ser obtida a partir do declive da reta de ajuste. Se a reação global for de primeira ordem o declive da reta será nulo.

Torna-se assim necessário conhecer o valor da concentração de oxigénio na fase densa do leito  $c_p$ . Partindo do princípio que o caudal mássico de oxigénio na saída do leito é igual à soma dos caudais que atravessam o leito pelas bolhas e pela fase densa, pode-se escrever:

$$c_H \cdot U = c_p \cdot U_{mf} + c_b \cdot (U - U_{mf}) \quad (\text{D. 8})$$

Por outro lado, no Capítulo 2 apresentou-se a seguinte expressão que traduz a variação da concentração de oxigénio nas bolhas à medida que estas sobem no leito, como consequência das trocas de fluido com a fase densa.

$$c_b = c_p + (c_o - c_p) \cdot e^{-X} \quad (2.49)$$

Substituindo esta equação na expressão D.8 e resolvendo em ordem a  $c_p$ , vem:

$$c_p = \frac{c_H \cdot U - c_o \cdot (U - U_{mf}) \cdot e^{-X}}{U_{mf} + (U - U_{mf}) \cdot (1 - e^{-X})} \quad (D.9)$$

## D.2. Procedimento e Resultados Obtidos

Para determinar a ordem global de reação começou-se por determinar a concentração de oxigénio na fase densa do leito  $c_p$  para cada ponto de ensaio. Seguidamente, com base nos dados experimentais, selecionaram-se de cada ensaio os valores de  $c_p$  e  $1/K$  correspondentes às frações queimadas entre 20 e 70 % e calcularam-se os respetivos logaritmos naturais.

Em cada tipo de carvão efetuaram-se representações gráficas de  $\ln(1/K_1)$  em função de  $\ln c_p$  para cada condição de ensaio (temperatura do leito e tamanho das partículas). Foram incluídas todas as repetições dos ensaios em cada condição de ensaio.

A partir do declive da reta de ajuste de cada representação gráfica, determinou-se a ordem de reação correspondente de acordo com a expressão D.7.

Os resultados obtidos da determinação das ordens de reação correspondentes a cada condição de ensaio encontram-se apresentados na Tabela D.1. Pode-se observar que as ordens de reação obtidas variam entre 0,93 e 1,22 e que em média se situam em torno do valor de 1,11. Estes resultados são suficientemente próximos da unidade para se poder concluir que o pressuposto assumido no Capítulo 2 se confirma, ou seja, que o consumo de oxigénio na fase densa se dá segundo uma reação de primeira ordem.

**Tabela D.1 – Resultados da determinação da ordem global de reação para cada condição de ensaio.**

$T_L$ (°C)	$d_i$ (mm)	Azinho	Eucalipto	Pinho	Sobreiro
750	1,55	1,01	1,03	1,09	1,13
	2,18	1,15	1,14	1,16	1,14
	3,08	1,14	1,16	1,20	1,09
850	1,55	1,16	1,20	1,05	1,22
	2,18	1,20	1,14	1,11	1,02
	3,08	1,08	1,15	1,14	1,10
900	1,55	1,01	0,93	0,94	1,01
	2,18	1,09	1,11	1,05	1,10
	3,08	1,18	1,13	1,10	1,18

## ANEXO E

### E. ANÁLISES ÀS CINZAS DE AZINHO

---

Nas páginas seguintes é apresentada uma seleção de espectros resultantes das análises efetuadas às cinzas de azinho, no âmbito do Capítulo 9.

As cinzas foram obtidas por queima do carvão em mufla às temperaturas de 750 e 900 °C. As análises foram realizadas pelo Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) tendo os espectros sido obtidos por microscopia eletrónica de varrimento SEM – EDS (*Scanning Electronic Microscopy – Energy Dispersive Spectroscopy*).

Os espectros apresentados no início dos pontos E.1 e E.2 dizem respeito aos resultados globais das análises a cada amostra de cinza. Por outro lado os restantes espectros aqui apresentados dizem respeito a zonas específicas da amostra, analisadas particularmente.

Foram selecionados os espectros mais representativos e que evidenciam a presença dos metais que podem ter influência sobre a combustão.

Optou-se por apresentar estes resultados das análises tal como recebidos do CEMUP.

## E.1. Espectros Referentes às Cinzas Obtidas a 750 °C



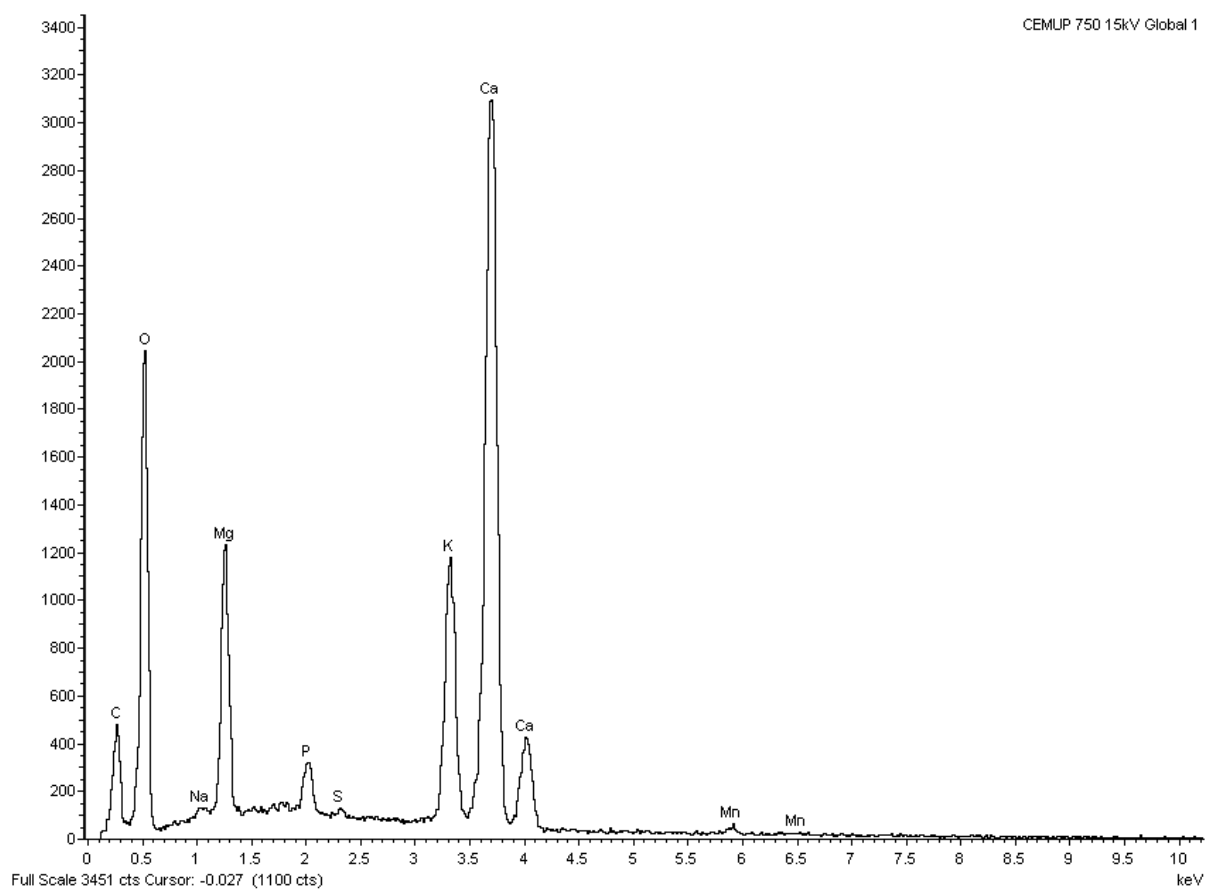
### Project 1 – 750

25/01/2012 11:47:33

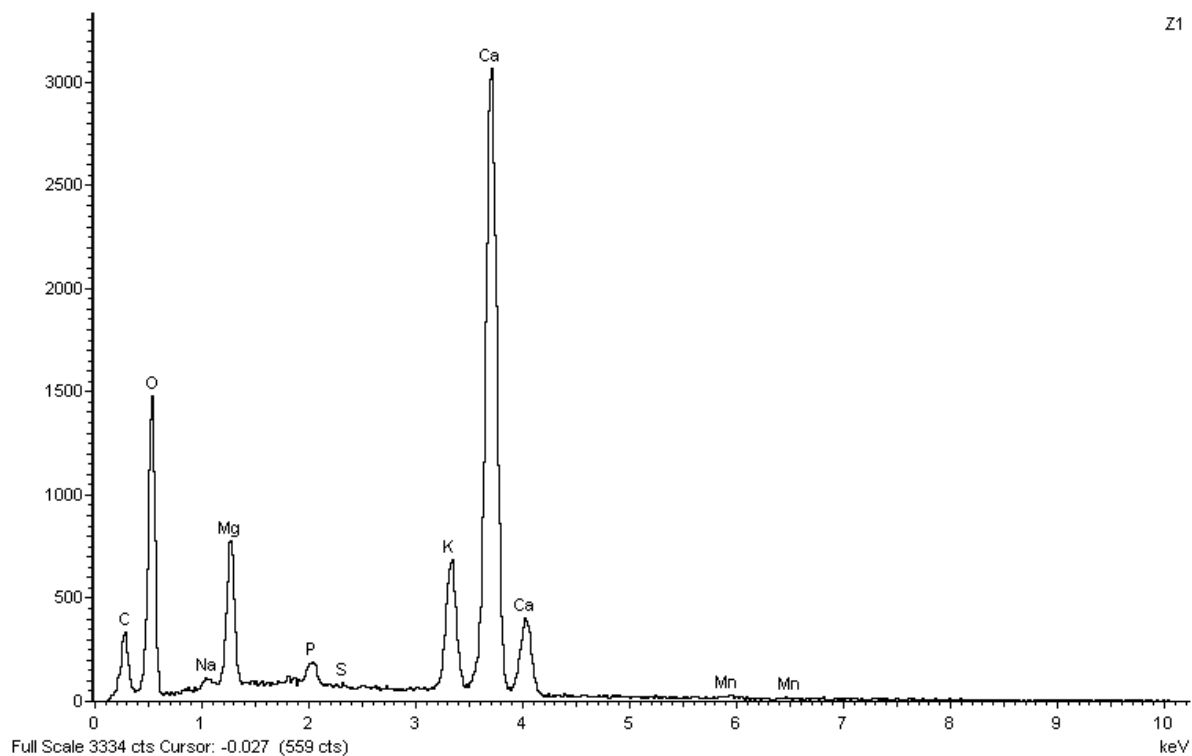
Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Na	Mg	P	S	K	Ca	Mn	Total
750 15kV Global 1	Yes	5.09	46.30	0.18	5.65	1.34	0.16	9.26	31.24	0.78	100.0
750 15kV Global 2	Yes	4.87	46.96	0.16	5.64	1.27	0.16	8.76	31.59	0.59	100.0
750 15kV Global 3	Yes	5.04	46.43	0.27	5.45	1.24	0.22	8.97	31.90	0.48	100.0
Mean		5.00	46.56	0.20	5.58	1.28	0.18	8.99	31.58	0.62	100.0
Std. deviation		0.12	0.35	0.06	0.11	0.05	0.03	0.25	0.33	0.15	
Max.		5.09	46.96	0.27	5.65	1.34	0.22	9.26	31.90	0.78	
Min.		4.87	46.30	0.16	5.45	1.24	0.16	8.76	31.24	0.48	

All results in weight%







Spectrum Label: Z1

Livetime 30.0 s

Acquisition geometry ( degrees ):

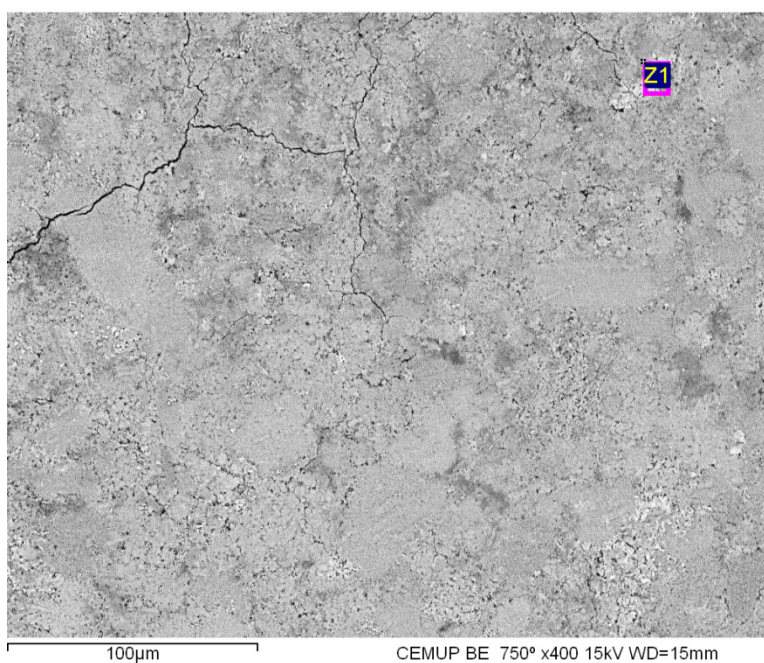
Tilt = 0.0

Azimuth = 0.0

Elevation = 35.0

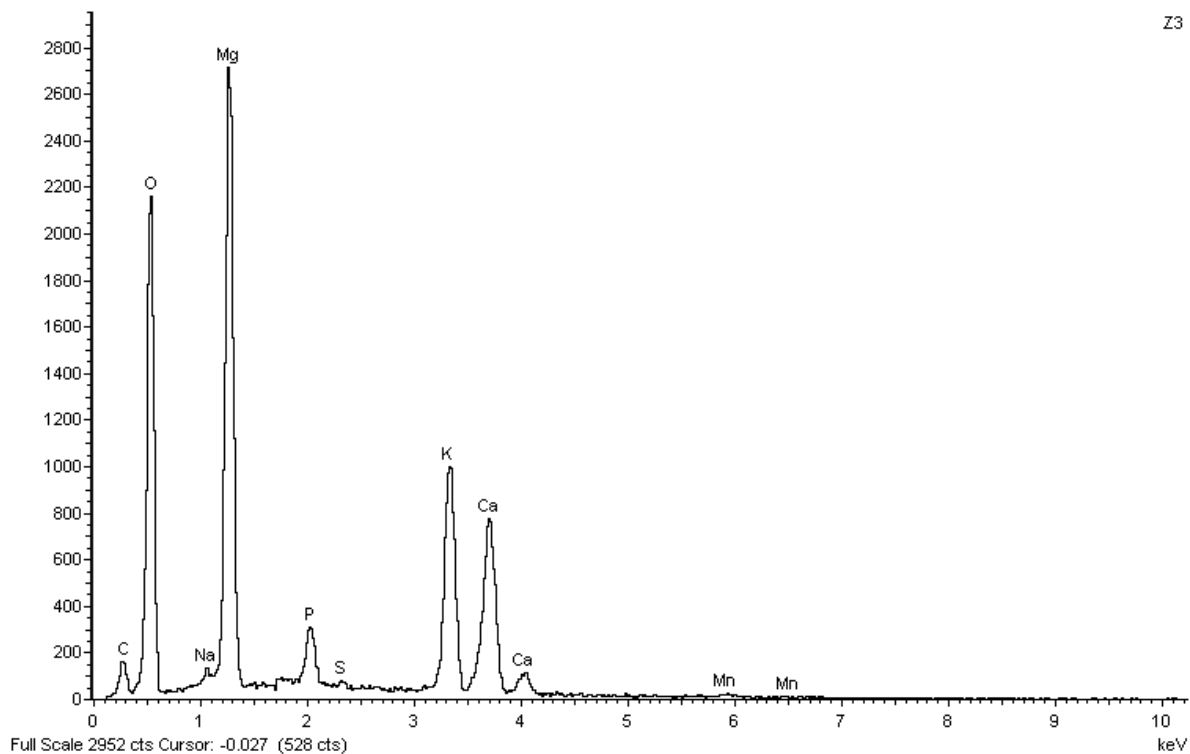
Accelerating voltage = 15.00 kV

Total spectrum counts = 125690



Sample data :	Energy (eV)	Resn. (eV)	Area
Stroke :	2.5	46.35	292292

No quant optimization performed



Spectrum Label: Z3

Livetime 30.0 s

Acquisition geometry ( degrees ):

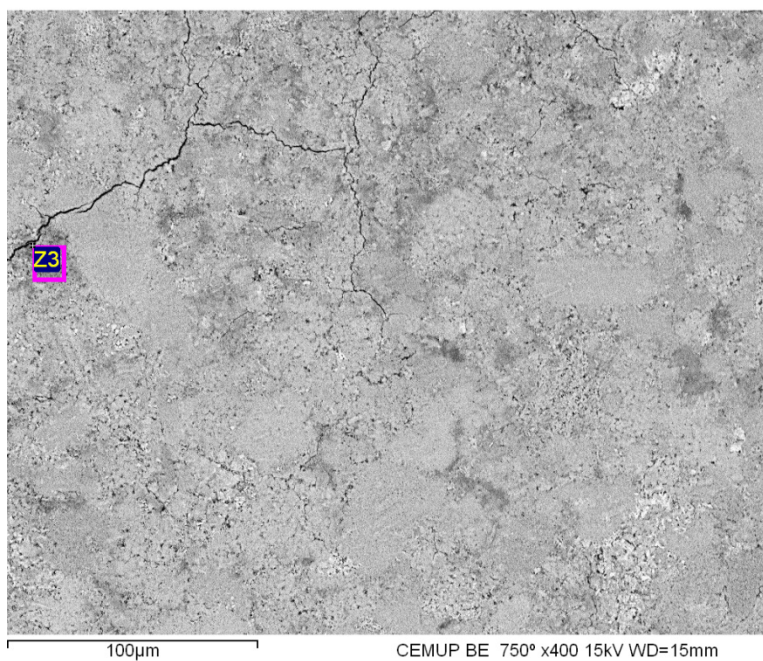
Tilt = 0.0

Azimuth = 0.0

Elevation = 35.0

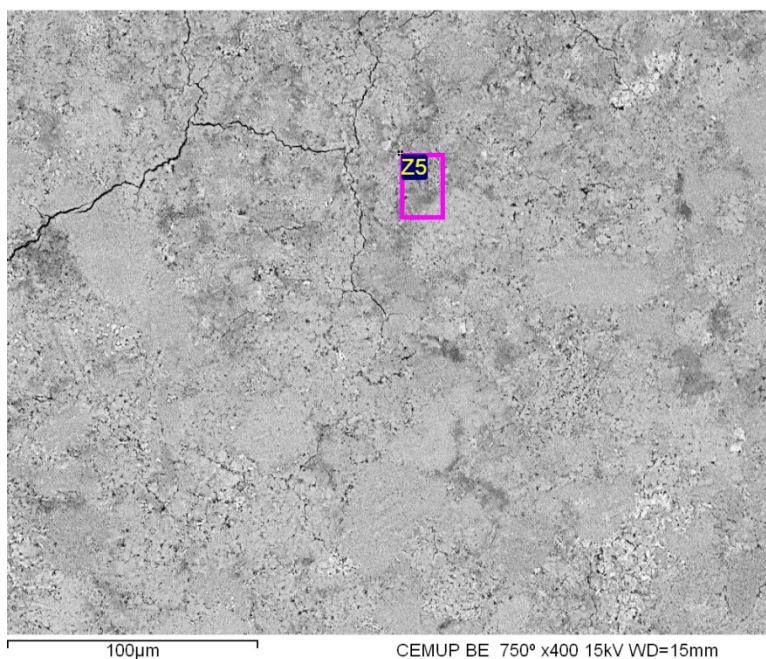
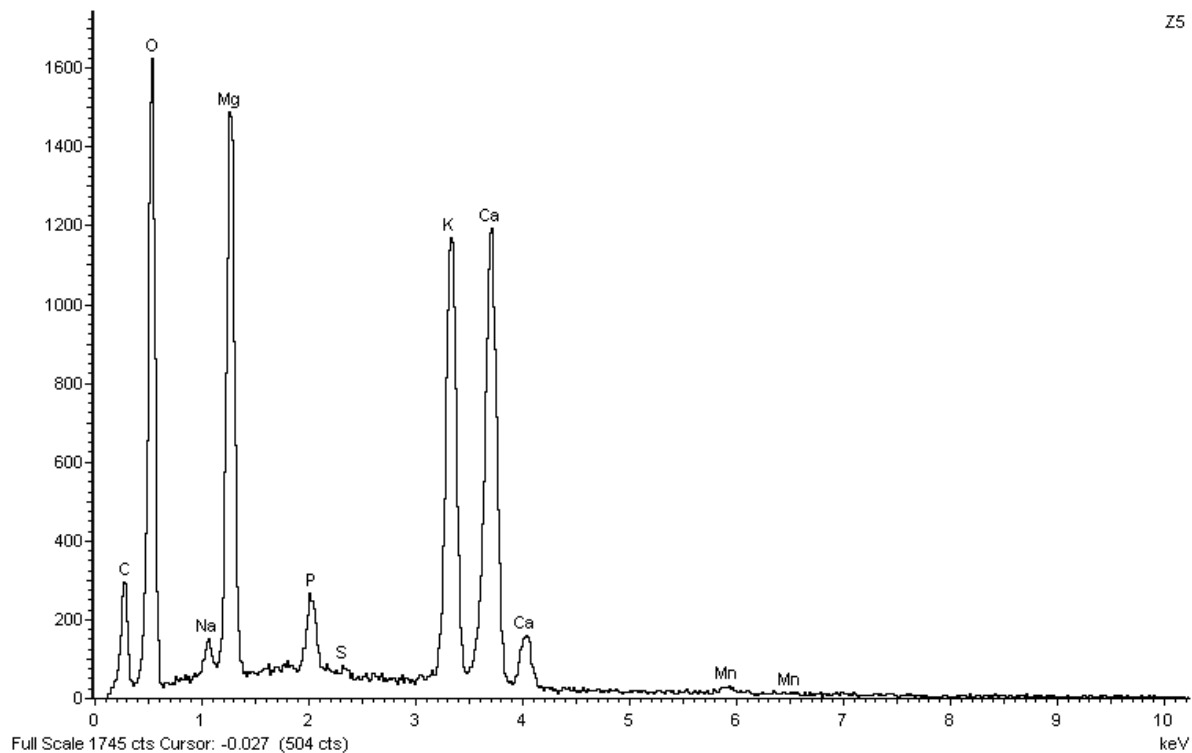
Accelerating voltage = 15.00 kV

Total spectrum counts = 111717



Sample data :	Energy (eV)	Resn. (eV)	Area
Strobe :	2.5	45.86	291597

No quant optimization performed



Spectrum Label: Z5

Livetime 30.0 s

Acquisition geometry ( degrees ):

Tilt = 0.0

Azimuth = 0.0

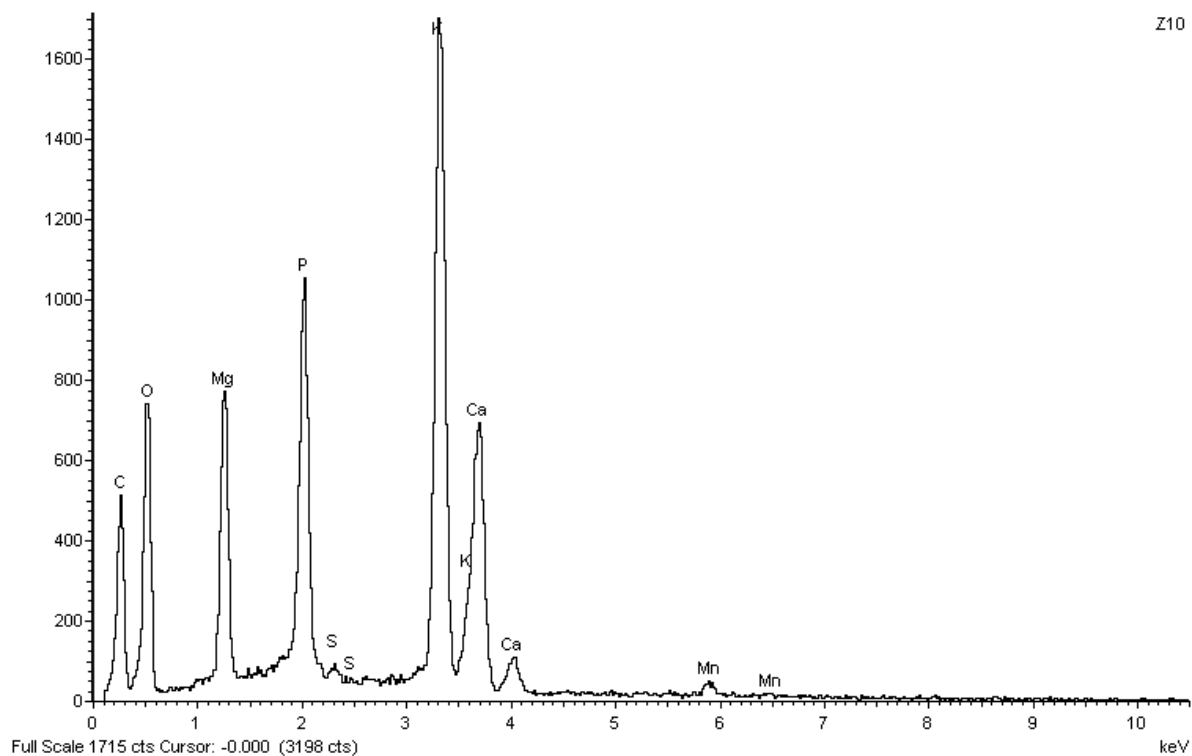
Elevation = 35.0

Accelerating voltage = 15.00 kV

Total spectrum counts = 107134

Sample data :	Energy (eV)	Resn. (eV)	Area
Strobe :	2.5	45.98	292905

No quant optimization performed



Spectrum Label: Z10

Livetime 30.0 s

Acquisition geometry ( degrees ):

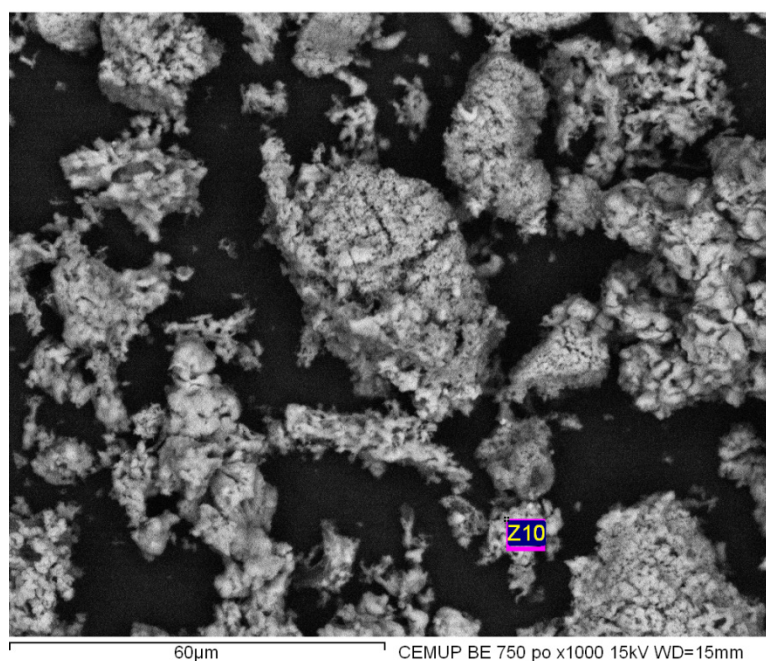
Tilt = 0.0

Azimuth = 0.0

Elevation = 35.0

Accelerating voltage = 15.00 kV

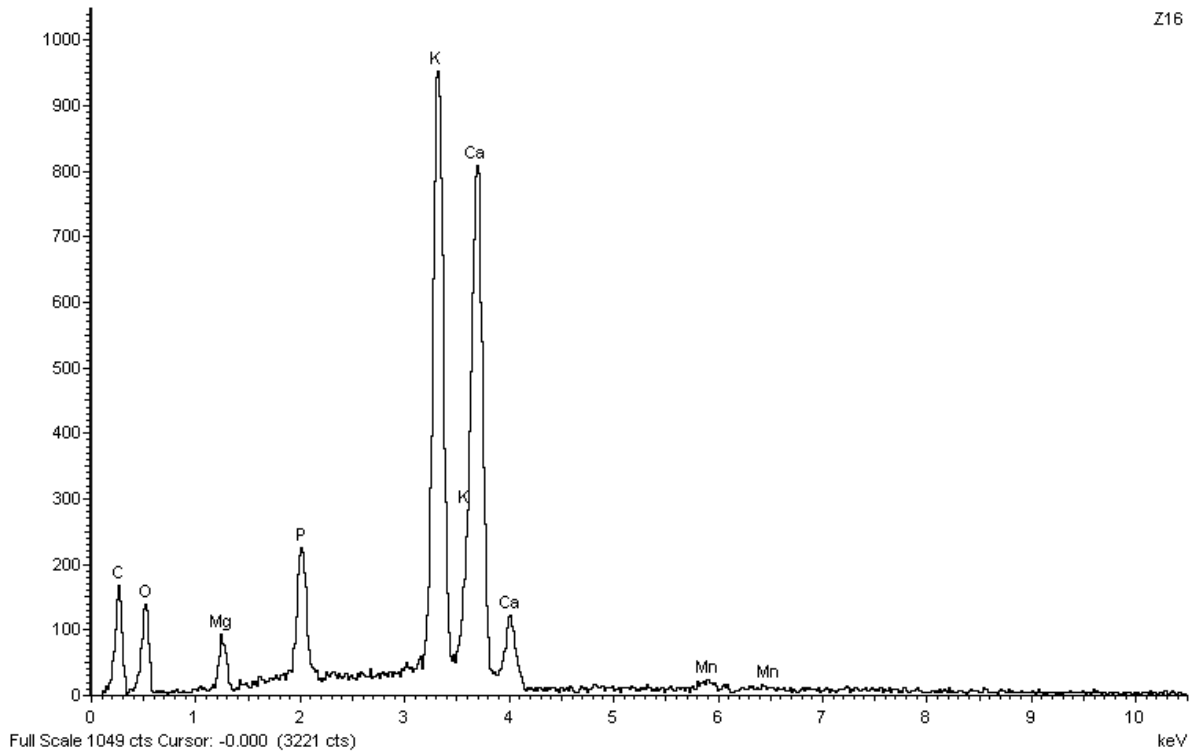
Total spectrum counts = 104657



Sample data :	Energy (eV)	Resn. (eV)	Area
Strobe :	2.5	45.87	292104

No quant optimization performed





Spectrum Label: Z16

Livetime 30.0 s

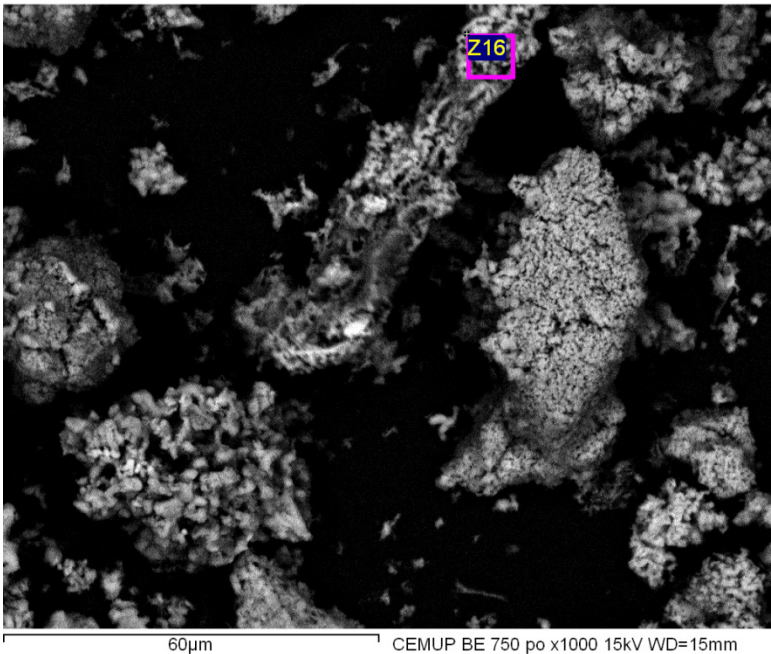
Acquisition geometry ( degrees ):  
Tilt = 0.0  
Azimuth = 0.0  
Elevation = 35.0

Accelerating voltage = 15.00 kV

Total spectrum counts = 63711

Sample data :	Energy (eV)	Resn. (eV)	Area
Strobe :	2.5	45.99	293395

No quant optimization performed



## E.2. Espectros Referentes às Cinzas Obtidas a 900 °C



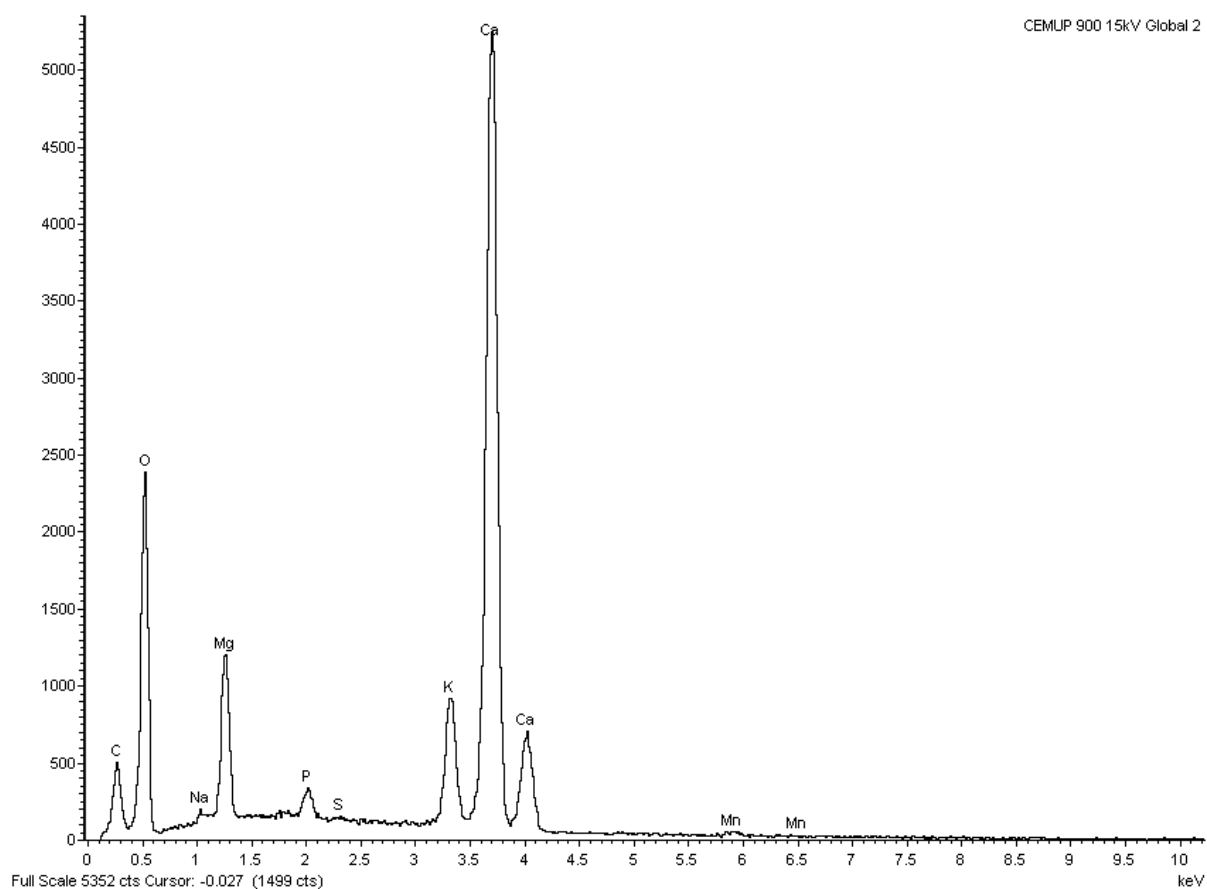
### Project 1 – 900

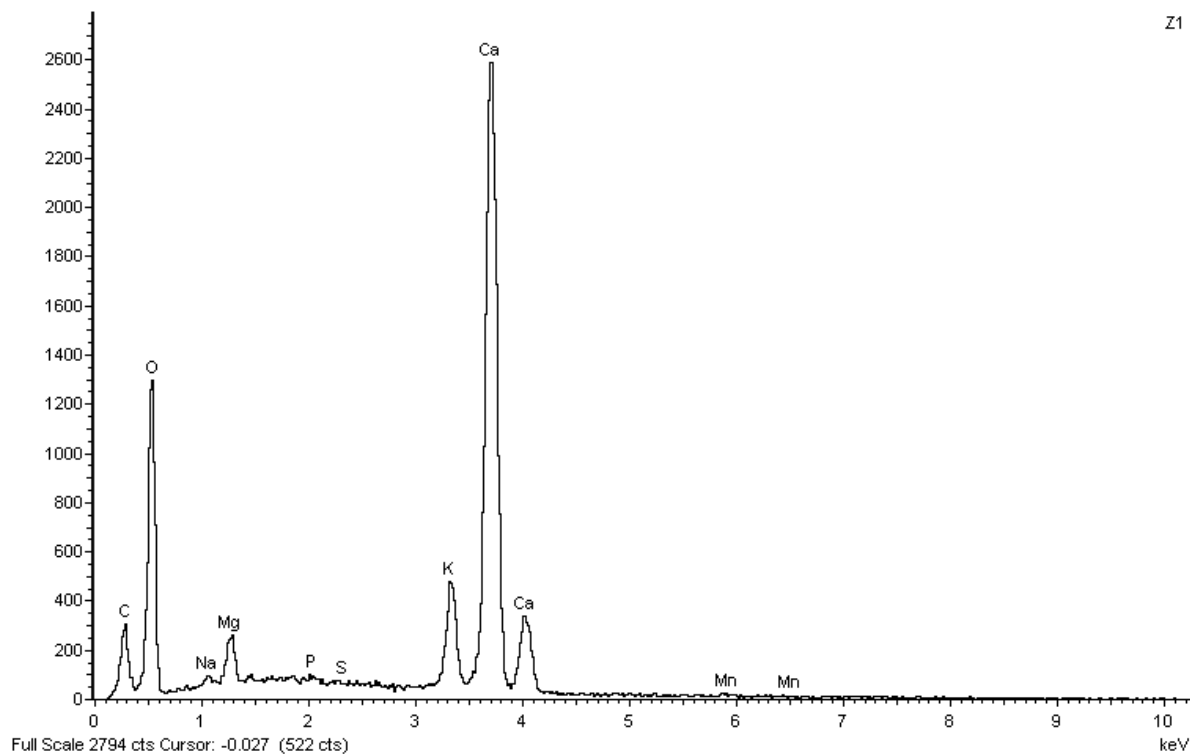
25/01/2012 11:53:39

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Na	Mg	P	S	K	Ca	Mn	Total
900 15kV Global 1	Yes	3.13	46.03	0.30	4.67	0.83	0.15	5.33	39.22	0.36	100.0
900 15kV Global 2	Yes	3.71	45.34	0.22	4.44	0.87	0.12	5.23	39.50	0.57	100.0
900 15kV Global 3	Yes	3.88	45.07	0.27	4.57	0.85	0.11	5.16	39.61	0.49	100.0
Mean		3.57	45.48	0.26	4.56	0.85	0.12	5.24	39.44	0.47	100.0
Std. deviation		0.39	0.49	0.04	0.12	0.02	0.02	0.09	0.20	0.11	
Max.		3.88	46.03	0.30	4.67	0.87	0.15	5.33	39.61	0.57	
Min.		3.13	45.07	0.22	4.44	0.83	0.11	5.16	39.22	0.36	

All results in weight%





Spectrum Label: Z1

Livetime 30.0 s

Acquisition geometry ( degrees ):

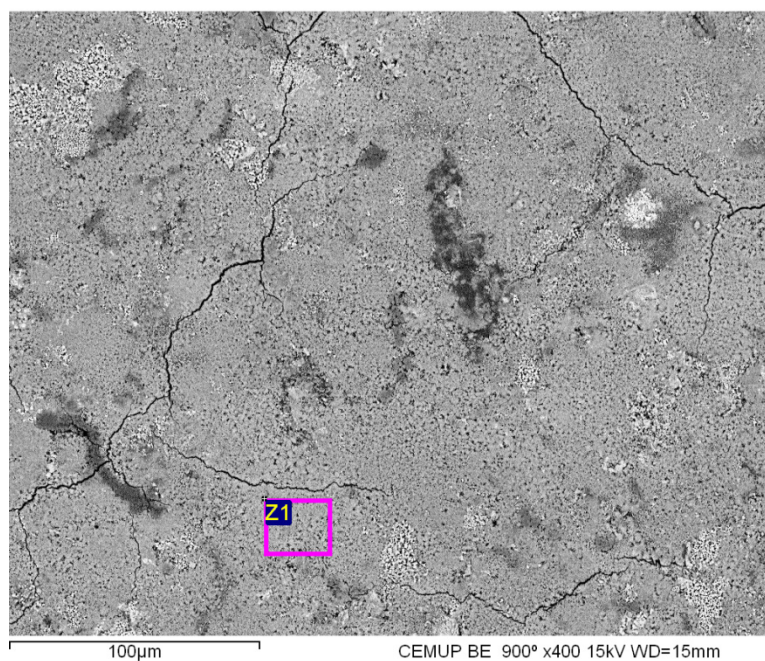
Tilt = 0.0

Azimuth = 0.0

Elevation = 35.0

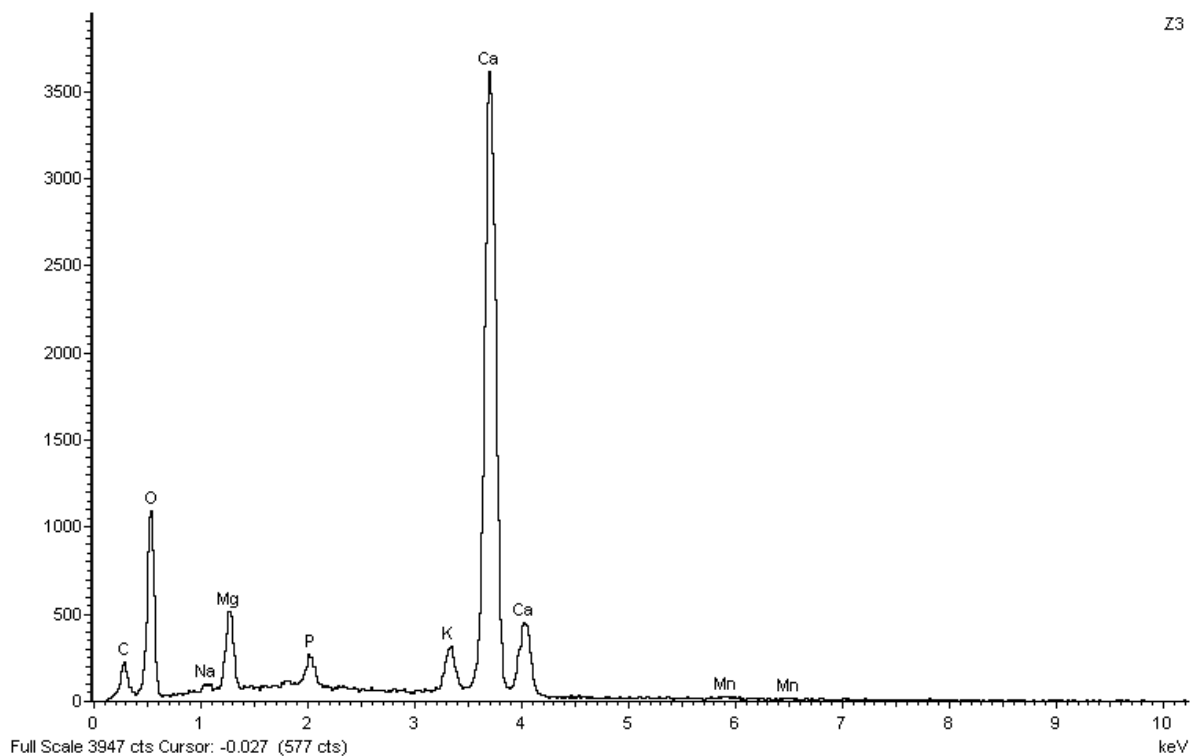
Accelerating voltage = 15.00 kV

Total spectrum counts = 105285



Sample data :	Energy (eV)	Resn. (eV)	Area
Strobe :	2.5	45.95	293145

No quant optimization performed



Spectrum Label: Z3

Livetime 30.0 s

Acquisition geometry ( degrees ):

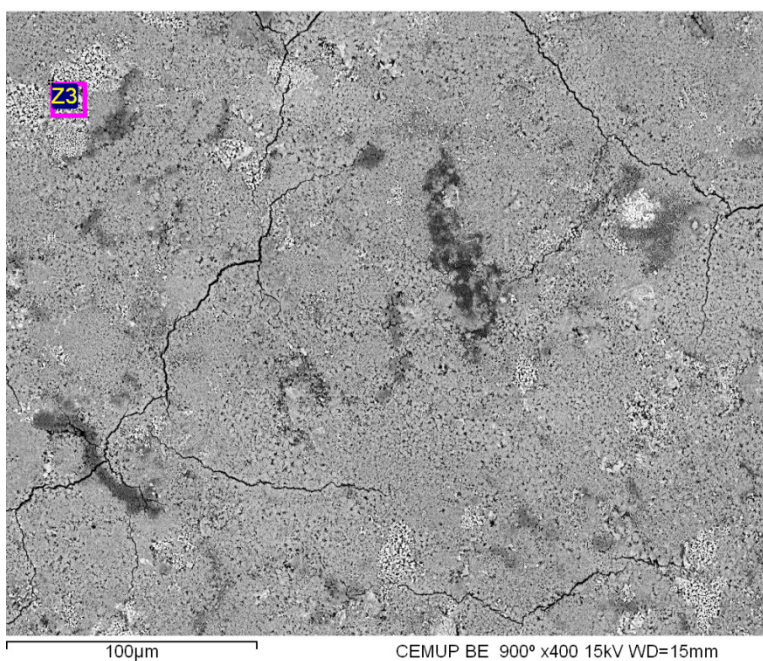
Tilt = 0.0

Azimuth = 0.0

Elevation = 35.0

Accelerating voltage = 15.00 kV

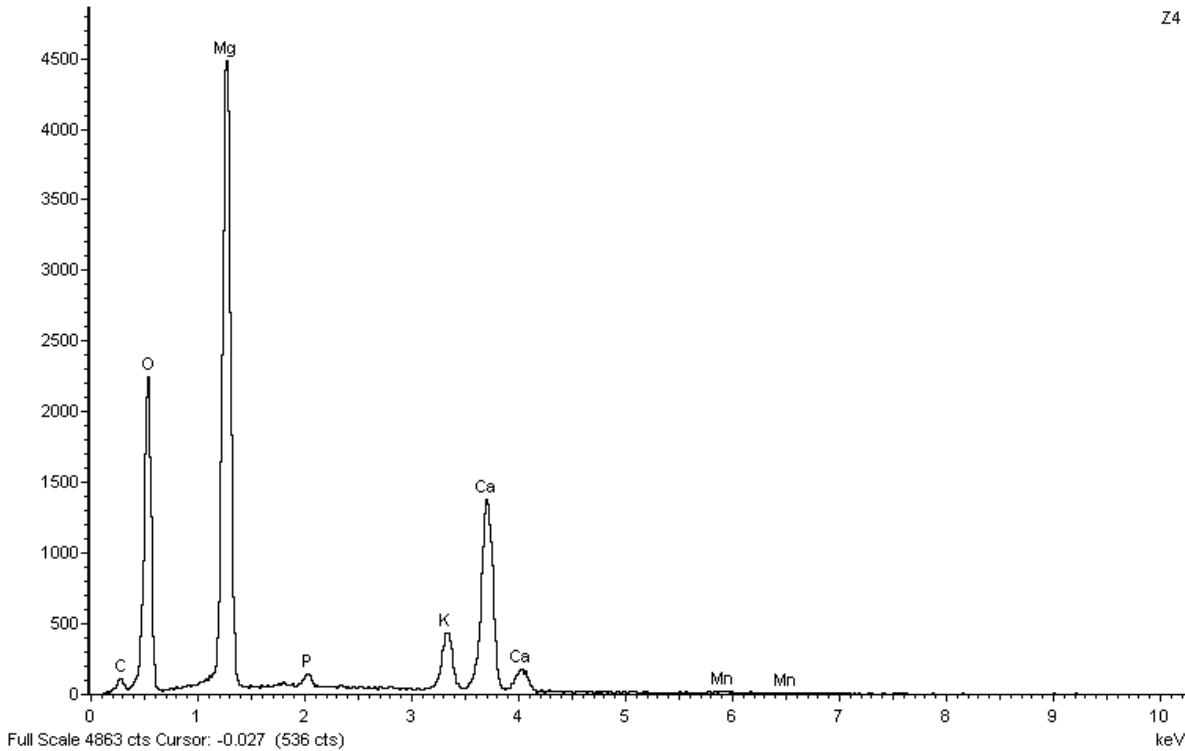
Total spectrum counts = 125136



Sample data :	Energy (eV)	Resn. (eV)	Area
Strobe :	2.5	46.60	291425

No quant optimization performed





Spectrum Label: Z4

Livetime 30.0 s

Acquisition geometry ( degrees ):

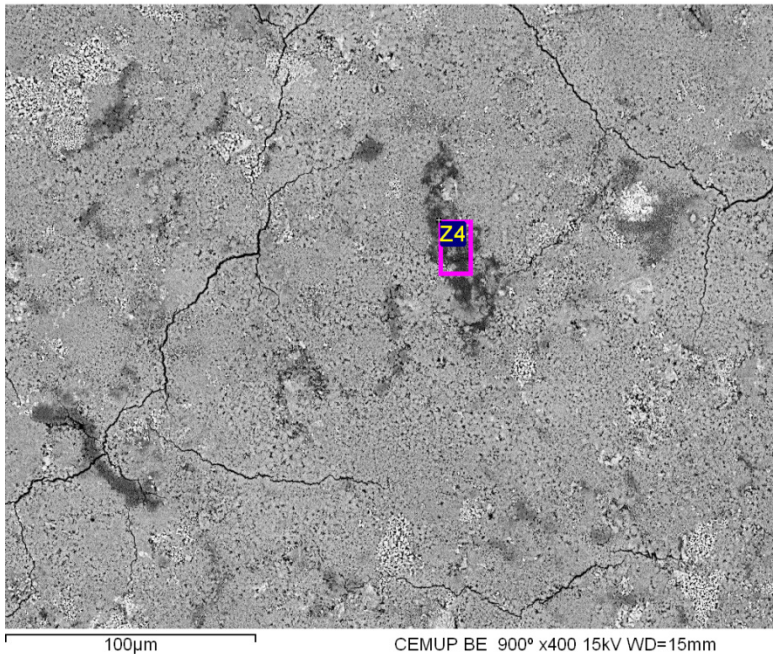
Tilt = 0.0

Azimuth = 0.0

Elevation = 35.0

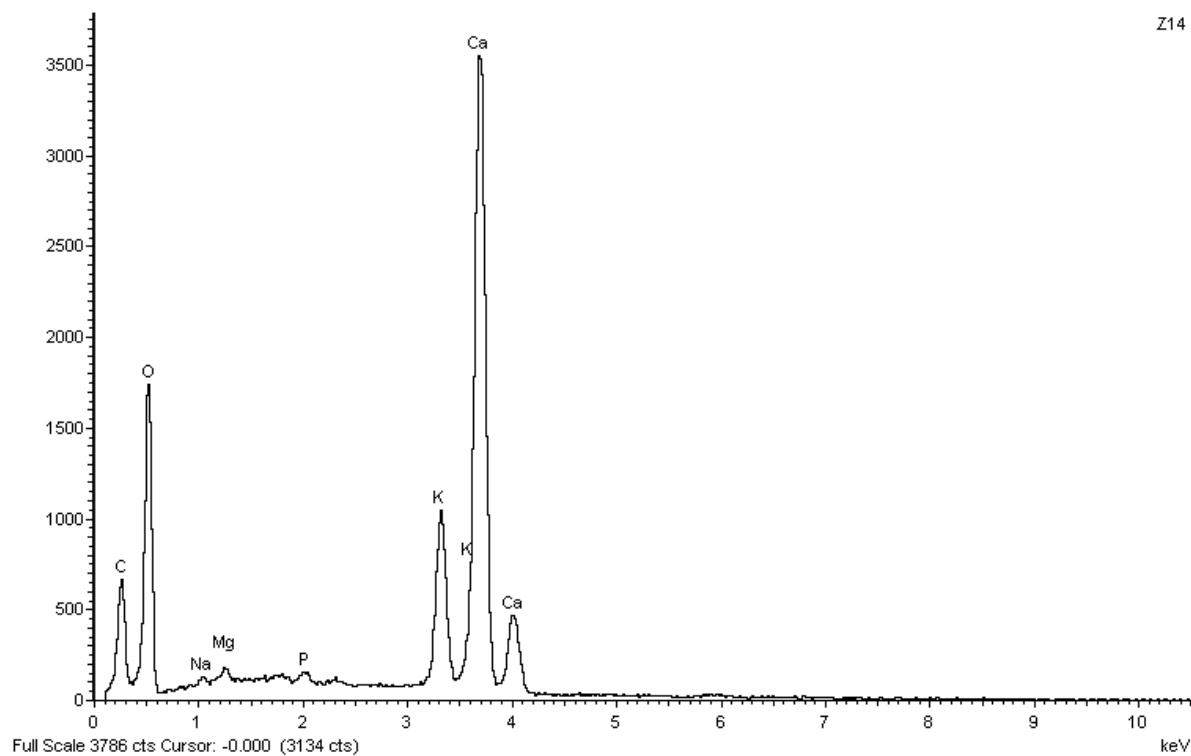
Accelerating voltage = 15.00 kV

Total spectrum counts = 128466



Sample data :	Energy (eV)	Resn. (eV)	Area
Stroke :	2.5	46.11	291731

No quant optimization performed



Spectrum Label: Z14

Livetime 30.0 s

Acquisition geometry ( degrees ):

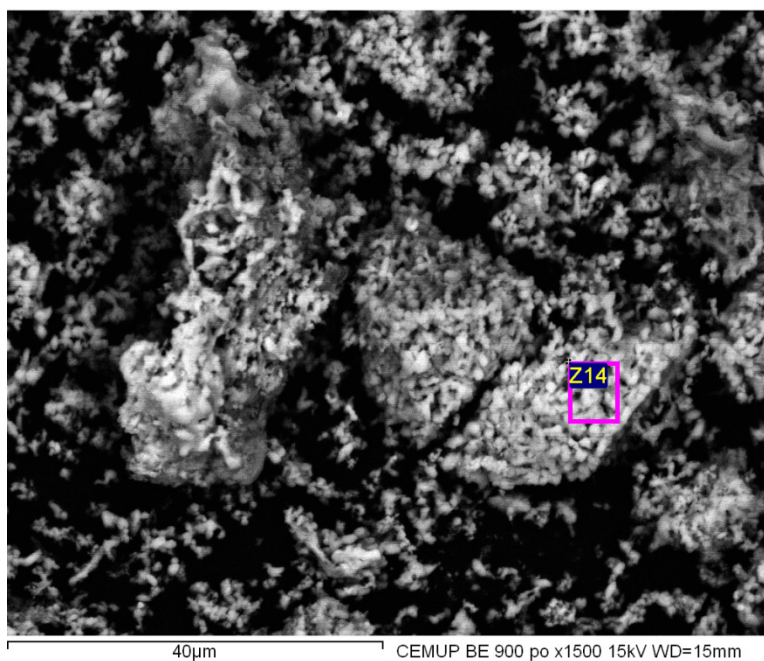
Tilt = 0.0

Azimuth = 0.0

Elevation = 35.0

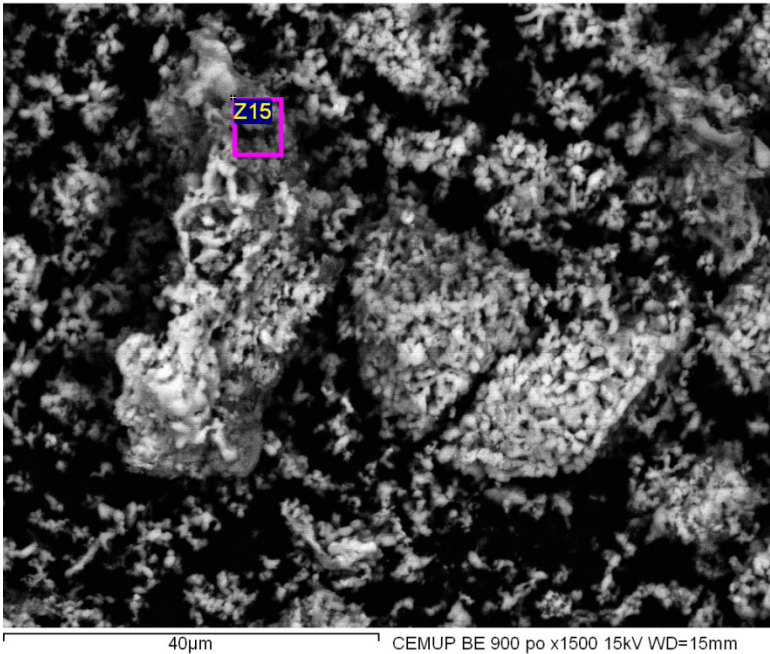
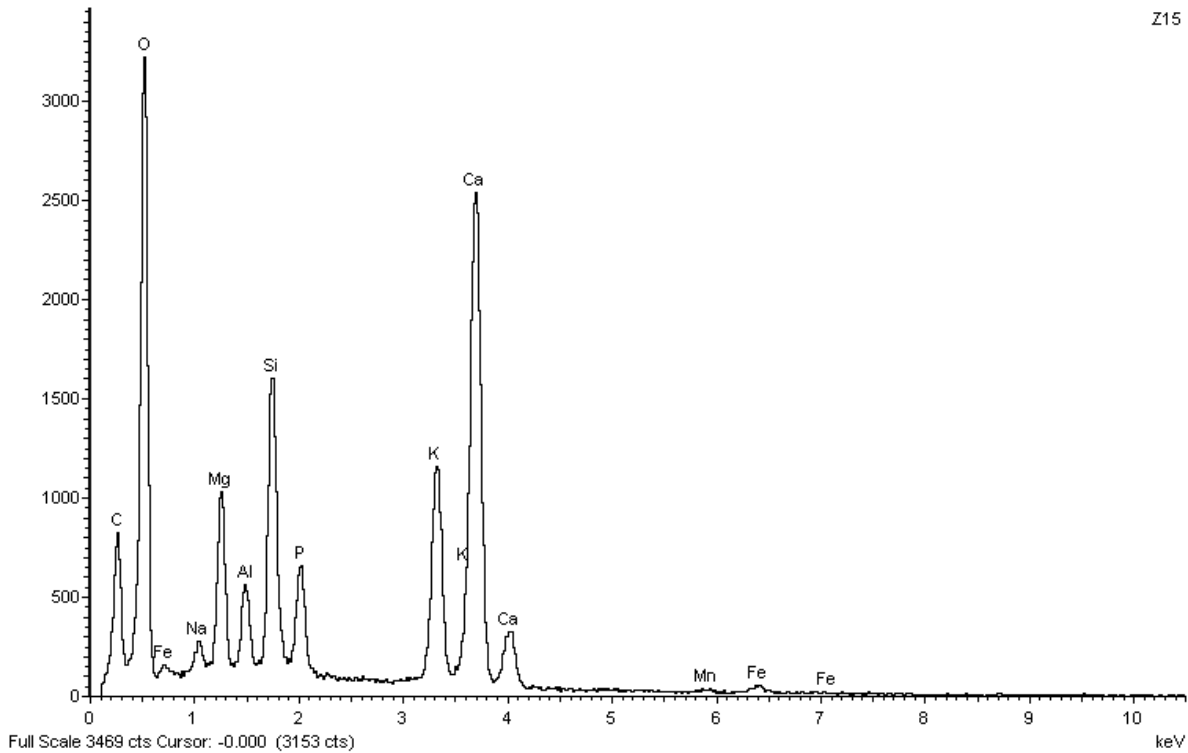
Accelerating voltage = 15.00 kV

Total spectrum counts = 146625



Sample data :	Energy (eV)	Resn. (eV)	Area
Stroke :	2.5	46.14	291853

No quant optimization performed



Spectrum Label: Z15

Livetime 30.0 s

Acquisition geometry ( degrees ):

Tilt = 0.0

Azimuth = 0.0

Elevation = 35.0

Accelerating voltage = 15.00 kV

Total spectrum counts = 184940

Sample data :	Energy (eV)	Resn. (eV)	Area
Stroke :	2.5	46.12	290169

No quant optimization performed



---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- ADÁNEZ, J., DE DIEGO, L. F., GARCÍA-LABIANO, F., ABAD, A. E ABANADES, J. C. (2001). Determination of Biomass Char Combustion Reactivities for FBC Applications by a Combined Method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(20), 4317-4323.
- ADENE / INETI (2001). FORUM «Energias Renováveis em Portugal» - Relatório Síntese. Lisboa.
- ALAKANGAS, E., JUNGINGER, M., VAN DAM, J., HINGE, J., KERÄNEN, J., OLSSON, O., PORSÖ, C., MARTIKAINEN, A., RATHBAUER, J., SULZBACHER, L., VESTERINEN, P. E VINTERBÄCK, J. (2012). EUBIONET III—Solutions to biomass trade and market barriers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 4277-4290.
- ANTAL, M. J. E GRØNLI, M. (2003). The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 1619-1640.
- ARBON, I. M. (2002). Worldwide use of biomass in power generation and combined heat and power schemes. *Fuel and Energy Abstracts*, 216, 41-57.
- ASCHENBRENNER, B. C. (1956). A new method of expressing particle sphericity. *Journal of Sedimentary Research*, 26(1), 15 -31.
- AVEDESIAN, M. M. E DAVIDSON, J. F. (1973). Combustion of Carbon Particles in a Fluidised Bed. *Trans IchemE*, 51, 121 - 131.
- BASU, P. (1999). Combustion of coal in circulating fluidized-bed boilers: a review. *Chemical Engineering Science*, 54(22), 5547-5557.
- BASU, P., BROUGHTON, J. E ELLIOTT, D. E. (1975). Combustion of single coal particle in fluidized beds. *Institute of Fuel Symposium Series No. 1: Fluidised Combustion*, artigo, (A3).

- BIYIKOĞLU, A. E SIVRIOĞLU, M. (2001). A Two-Dimensional Mathematical Modeling of Combustion Chambers of Coal-Fired Boilers with a Fixed Bed. *Energy Sources*, 23(10), 859-871.
- BOTTERILL, J. S. M. (1989). Fluidized bed behaviour. Em *Fluidized beds : combustion and applications*, Howard, J. (Ed.). Applied Science Publishers, New York USA.
- BRANCO, J. G. S. F. (2004). «Fenómenos de transferência de calor, massa e quantidade de movimento à luz da primeira e da segunda lei da termodinâmica : reflexões a partir da queima de partículas não esféricas.» Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica. Coimbra: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- BROADHURST, T. E. E BECKER, H. A. (1975). Onset of fluidization and slugging in beds of uniform particles. *AIChE Journal*, 21(2), 238-247.
- BRUNELLO, S., FLOUR, I., MAÏSSA, P. E BRUYET, B. (1996). Kinetic study of char combustion in a fluidized bed. *Fuel*, 75(5), 536-544.
- CAMPOS, J. B. L. M., MOTA, O. D. S. E PINTO, A. M. F. R. (1999). Measurement of mass transfer between the bubble and dense phases in a fluidized bed combustor. *Combustion and Flame*, 116(1-2), 105-119.
- CHAKRABORTY, R. K. E HOWARD, J. R. (1978). Burning Rates and Temperatures of Carbon Particles in a Shallow Fluidized-Bed Combustor. *Journal of The Institute of Fuel*, 220-224.
- CHIRONE, R., CAMMAROTA, A., D'AMORE, M. E MASSIMILLA, L. (1982). Elutriation of attrited carbon fines in the fluidized combustion of a coal. *Symposium (International) on Combustion*, 19, 1213-1221. Haifa, Israel.
- CHIRONE, R., SALATINO, P. E MASSIMILLA, L. (1989). Secondary fragmentation of char particles during combustion in a fluidized bed. *Combustion and Flame*, 77(1), 79-90.
- COELHO, M. N. E GUEDES DE CARVALHO, J. R. F. (1988). Transverse dispersion in granular beds. Part II - Mass transfer from large spheres immersed in fixed or fluidized beds of small inert particles. *Chemical Engineering Research and Design*, 66, 178 a 189.

- COLEMAN, H. W. E STEELE, W. G. (1999). Experimentation and uncertainty analysis for engineers. John Wiley and Sons, New York.
- CUI, Y. E STUBINGTON, J. F. (2001). In-bed char combustion of Australian coals in PFBC. 3. Secondary fragmentation. *Fuel*, 80(15), 2245-2251.
- CUI, Z., HAN, X., JIANG, X. E LIU, J. (2009). Experiment and neural network model of primary fragmentation of oil shale in fluidized bed. *Oil Shale*, 26(2), 114.
- DARTON, R. C., LANAUZE, R. D., DAVIDSON, J. F. E HARRISON, D. (1977). Bubble growth due to coalescence in fluidized beds. *Trans IchemE*, 55, 274–280.
- DAS, N. (2007). Modeling three-dimensional shape of sand grains using Discrete Element Method. Doctoral Thesis. Department of Civil and Environmental Engineering, College of Engineering, University of South Florida.
- DAVIDSON, J. F. E HARRISON, D. (1963). Fluidised particles. Cambridge University Press, Cambridge.
- DECHSIRI, C. (2004). «Particle transport in fluidized beds : experiments and stochastic models». Doctoral Thesis. Groningen: Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Groningen.
- DEMIRBAS, A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30, 219-230.
- DENNIS, J. S., HAYHURST, A. N. E SCOTT, S. A. (2006). The combustion of large particles of char in bubbling fluidized beds: The dependence of Sherwood number and the rate of burning on particle diameter. *Combustion and Flame*, 147(3), 185-194.
- DENNIS, J. S., LAMBERT, R. J., MILNE, A. J., SCOTT, S. A. E HAYHURST, A. N. (2005). The kinetics of combustion of chars derived from sewage sludge. *Fuel*, 84(2-3), 117-126.
- DIEGO, L. ., GARCÍA-LABIANO, F., ABAD, A., GAYÁN, P. E ADÁNEZ, J. (2002). Coupled drying and devolatilisation of non-spherical wet pine wood particles in fluidised beds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65(2), 173-184.
- DOE/EIA (2011). International Energy Outlook 2011. Washington, DC: U.S. Energy Information Administration, U.S. Department of Energy.

- EEA (2006). How much bioenergy can Europe produce without harming the environment. Copenhagen: European Environment Agency  
<http://www.europabio.org/how-much-bioenergy-can-europe-produce-without-harming-environment>.
- ENERSILVA (2007). Enersilva - Promoção do uso da biomassa florestal para fins energéticos no sudoeste da Europa (2004-2007). Projecto Enersilva.
- ERGUN, S. (1952). Fluid flow through packed columns. Chemical Engineering Progress, 48(2), 89-94.
- ESSENHIGH, R. H. (1981). Fundamentals of coal combustion. Em Chemistry of coal utilization : second supplementary volume, Elliott, M. A. (Ed.), 1153. John Wiley and Sons, New York.
- FENNELL, P. S., KADCHHA, S., LEE, H.-Y., DENNIS, J. S. E HAYHURST, A. N. (2007). The measurement of the rate of burning of different coal chars in an electrically heated fluidised bed of sand. Chemical Engineering Science, 62(1-2), 608-618.
- FIELD, M. A., GILL, D. W., MORGAN, B. B. E HAWKSLEY, P. G. W. (1967). Combustion of pulverised coal. British Coal Utilisation Research Association, Leatherhead (Sy.).
- FOGLER, H. S. E GÜRMEN, M. N. (2008). Elements of chemical reaction engineering. 4th ed. University of Michigan.
- FRÖSSLING, N. (1938). The evaporation of falling drops. Gerlands Beiträge zur Geophysik, 52, 170-216.
- FUENTES, M. E., NOWAKOWSKI, D. J., KUBACKI, M. L., COVE, J. M., BRIDGEMAN, T. G. E JONES, J. M. (2008). Survey of influence of biomass mineral matter in thermochemical conversion of short rotation willow coppice. Journal of the Energy Institute, 81(4), 234-241.
- GELDART, D. (1986). Gas fluidization technology. John Wiley and Sons, New York.
- GIBBS, B. M. E HEDLEY, A. B. (1979). A pilot plant study of large coal combustion in a fluidised bed. Symposium (International) on Combustion, 17(1), 211-220.
- GIBSON, J. E GREGORY, D. H. (1971). Carbonisation of coal. Mills and Boon, London.
- GRAMMELIS, P. (ed.) (2010). Solid Biofuels for Energy : A Lower Greenhouse Gas Alternative. Springer, London.



- GUEDES DE CARVALHO, J. R. F. E ALVES, M. A. M. (1999). Mass transfer and dispersion around active sphere buried in a packed bed. *AIChE Journal*, 45(12), 2495-2502.
- GUEDES DE CARVALHO, J. R. F. E COELHO, M. A. N. (1986). Comments on mass transfer to large particles in fluidized beds of smaller particles. *Chemical Engineering Science*, 41(1), 209-210.
- GUEDES DE CARVALHO, J. R. F., PINTO, A. M. F. R. E PINHO, C. M. C. T. (1991). Mass Transfer Around Carbon Particles Burning in Fluidised Beds. *Trans IchemE*, 69(1), 63 - 70.
- GUO, J. (2004). «Pyrolysis of Wood Powder and Gasification of Wood-derived Char». PhD Thesis, Eindhoven University of Technology.
- GUO, Q., CHEN, X. E LIU, H. (2011). Experimental research on shape and size distribution of biomass particle. *Fuel*, 94, 551–555.
- HAYHURST, A. N. (1991). Does carbon monoxide burn inside a fluidized bed? A new model for the combustion of coal char particles in fluidized beds. *Combustion and Flame*, 85(1-2), 155-168.
- HAYHURST, A. N. E PARMAR, M. S. (1998). Does solid carbon burn in oxygen to give the gaseous intermediate CO or produce CO<sub>2</sub> directly? Some experiments in a hot bed of sand fluidized by air. *Chemical Engineering Science*, 53(3), 427-438.
- HEYWOOD, H. (1963). The Evaluation of Powders. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 15(S1), 56T-74T.
- HOVMAND, S., FREEDMAN, W. E DAVIDSON, J. F. (1971). Chemical Reaction in a Pilot-Scale Fluidized Bed. *Trans IchemE*, 49, 149 - 162.
- JANSE, A. M. C., DE JONGE, H. G., PRINS, W. E VAN SWAAIJ, W. P. M. (1998). Combustion Kinetics of Char Obtained by Flash Pyrolysis of Pine Wood. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37(10), 3909-3918.
- JONES, J. M., DARVELL, L. I., BRIDGEMAN, T. G., POURKASHANIAN, M. E WILLIAMS, A. (2007). An investigation of the thermal and catalytic behaviour of potassium in biomass combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2), 1955-1963.

- JOUTSENOJA, T., HEINO, P., HERNBERG, R. E BONN, B. (1999). Pyrometric temperature and size measurements of burning coal particles in a fluidized bed combustion reactor. *Combustion and Flame*, 118(4), 707-717.
- JUNG, K. E LA NAUZE, R. D. (1983). Sherwood numbers for burning particles in fluidized beds. Em *Proceedings of the Fourth International Conference on Fluidization*, 427. Eds. Daizo Kunii and Ryoze Toei, Japan.
- JUNG, K. E STANMORE, B. R. (1980). Fluidized bed combustion of wet brown coal. *Fuel*, 59, 74-80.
- KHAN, A. A., DE JONG, W., JANSENS, P. J. E SPLIETHOFF, H. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90(1), 21-50.
- KHRAISHA, Y. H. (2005). Batch combustion of oil shale particles in a fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology*, 86(6), 691-706.
- KITA, T., SIGIYAMA, H. E HORIO, M. (1994). Combustion characteristics of solid wastes in a fluidized bed. Em *28th IEA Fluidized Bed Combustion Technical Meeting*. Kitakyushu.
- KLINZING, G. E. (1981). *Gas-solid transport*. McGraw-Hill, New York.
- KOMATINA, M., MANOVIC, V. E DAKIC, D. (2005). An Experimental Study of Temperature of Burning Coal Particle in Fluidized Bed. *Energy Fuels*, 20(1), 114-119.
- KOSOWSKA-GALACBOWSKA, M. E LUCKOS, A. (2009). An Experimental Investigation into the Fragmentation of Coal Particles in a Fluidized-Bed Combustor. Em *Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, Yue, G., Zhang, Hai, Zhao, C. e Luo, Z. (Eds.), 330-334. Springer, Berlin, Heidelberg.
- KULAH, G., MORALI, E. M., E SELÇUK, N. (2010). Mathematical Modeling of a Bubbling Fluidized Bed Combustor Cofired with Lignite and Biomass. *Combustion Science and Technology*, 182(4-6), 600-612.
- KULASEKARAN, S., LINJEWILE, T. M., AGARWAL, P. K. E BIGGS, M. J. (1998). Combustion of a porous char particle in an incipiently fluidized bed. *Fuel*, 77, 1549-1560.

- KUNII, D. E LEVENSPIEL, O. (1991). Fluidization engineering. 2nd ed. Butterworth-Heinemann, Stoneham, Massachusetts.
- LA NAUZE, R. D. E JUNG, K. (1983). Combustion kinetics in fluidized beds. 7th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion, 2, 1040-1053.
- LA NAUZE, R. D., JUNG, K. E KASTL, J. (1984). Mass transfer to large particles in fluidised beds of smaller particles. Chemical Engineering Science, 39(11), 1623-1633.
- LEUNG, D. Y. E WANG, C. (1998). Kinetic study of scrap tyre pyrolysis and combustion. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 45(2), 153-169.
- LINJEWILE, T. M., GURURAJAN, V. S. E AGARWAL, P. K. (1995). The CO/CO<sub>2</sub> product ratio from the combustion of single petroleum coke spheres in an incipiently fluidized bed. Chemical Engineering Science, 50(12), 1881-1888.
- LINJEWILE, T. M., HULL, A. S. E AGARWAL, P. K. (1994). Optical probe measurements of the temperature of burning particles in fluidized beds. Fuel, 73(12), 1880-1888.
- LOEFFLER, G. E HOFBAUER, H. (2002). Does co burn in a fluidized bed?--a detailed chemical kinetic modeling study. Combustion and Flame, 129(4), 439-452.
- LOO, S. V. E KOPPEJAN, J. (2008). The Handbook of Biomass Combustion and Co-Firing, Earthscan.
- LU, H., IP, E., SCOTT, J., FOSTER, P., VICKERS, M. E BAXTER, L. L. (2010). Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particle. Fuel, 89, 1156-1168.
- MANOVIC, V., KOMATINA, M. E OKA, S. (2008). Modeling the temperature in coal char particle during fluidized bed combustion. Fuel, 87(6), 905-914.
- MARBÁN, G., FUERTES, A. B. E PIS, J. J. (1998). Calculation of Burnoff Distributions of Char Particles in a Bubbling Fluidized Bed Reactor by Means of Batch Combustion Experiments. Chemical Engineering Research and Design, 76(7), 864-872.
- MARQUES, M. A. A. (2007). «Estudo Preliminar das Taxas de Reacção de Carvão de Pinheiro Manso em Leito Fluidizado». Dissertação de Mestrado em Fundamentos e Aplicações da Mecânica dos Fluidos. Porto. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

- MCKENDRY, P. (2002). Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. *Bioresource Technology*, 83, 55-63.
- MERKUS, H. (2009). Particle size measurements: fundamentals, practice, quality. Springer, Dordrecht.
- MOREIRA, N. A. R. (2007). «Caracterização da combustão de carvões vegetais em leito fluidizado». Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica. Porto, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- MOTA, O. D. S. E CAMPOS, J. B. L. M. (1995). Combustion of coke with high ash content in fluidised beds. *Chemical Engineering Science*, 50(3), 433-439.
- MOTA, O. D. S., PINTO, A. M. F. R. E CAMPOS, J. B. L. M. (1994). Fluidised-bed combustion of a charge of coke with a wide distribution of particle sizes. *Chemical Engineering Science*, 49(8), 1097-1105.
- NEVES, D. S. F. (2007). «Reacções heterogéneas de gasificação de carbonizados em leito fluidizado». Dissertação de Mestrado em Energia e Gestão do Ambiente. Aveiro, Universidade de Aveiro.
- NIEMELÄ, K. E WESTERLUND, K. (2003). Experience of fluidised bed technology for biomass plants in different applications and development towards new applications in RDF burning. PowerGen Europe 2003 Conference, Düsseldorf, Germany.
- OAR, O. OF A. AND R. (2010). Available and Emerging Technologies for Reducing Greenhouse Gas Emissions from Coal-Fired Electric Generating Units. North Carolina: U.S. Environmental Protection Agency.
- OBERNBERGER, I. (1998). Decentralized biomass combustion: state of the art and future development1. *Biomass and Bioenergy*, 14, 33-56.
- OKA, S. (2004). Fluidized bed combustion. Anthony, E. J. (Ed.). Marcel Dekker, Inc. New York.
- OMEGA ENGINEERING, INC. (1998). Transactions in Measurement and Control. 2nd ed. Putman Publishing Company and OMEGA Press LLC.

- PALCHONOK, G. I. (1998). «Heat and Mass Transfer to a Single Particle in Fluidized Bed». Doctoral Thesis, Gotemburgo, Suécia: Department of Energy Conversion, Chalmers University of Technology.
- PATZEK, T. W. E PIMENTEL, D. (2005). Thermodynamics of Energy Production from Biomass. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 24, 327-364.
- PEEL, R. B. E SANTOS, F. J. (1980). Fluidized bed combustion of vegetable fuels. Em *Proc. of Fluidized Combustion Systems and Applications*, Institute of Energy Symposium, 4, p. IIB-2-1. London, UK.
- PEREIRA, M. F. R. (2012). Comunicação pessoal. Lab. Catálise e Materiais, Dep. Eng. Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 27-02-2012.
- PIMENTA, M. P. M. C. A. N. (2007). «Transferência de Calor acima da Superfície Livre de um Leito Fluidizado Borbulhante». Tese de Doutoramento em Ciências da Engenharia, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- PINHO, C. (2006). Fragmentation on batches of coke or char particles during fluidized bed combustion. *Chemical Engineering Journal*, 115(3), 147-155.
- PINHO, C. M. C. T. (1984). «Combustão de coque em leito fluidizado: Recolha de dados cinéticos à escala laboratorial». Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- PINHO, C. M. C. T. E GUEDES DE CARVALHO, J. R. F. (1984). The combustion of coke particles in a fluidised bed - some aspects of kinetic data collection. I. *Chem. E. Symposium Series*, (87), 77.
- PRINS, W. E VAN SWAAIJ, W. P. M. (1990). The influence of transport phenomena on the fluidized bed combustion of a single carbon particle. *Fuel Processing Technology*, 24, 355-365.
- RAMOS, M., RANGEL, N. E PINHO, C. (2011). Fluidized-Bed Combustion of Selected Wood Chars from the Semi-arid Northeastern Region of Brazil. *Energy Fuels*, 26(1), 400-406.
- RANGEL, N. E PINHO, C. (2009). Fragmentation Effect on Batches of Pine Wood Char Burning in a Fluidized Bed. *Energy Fuels*, 24(1), 318-323.

- RANGEL, N. E PINHO, C. (2011). Kinetic and diffusive data from batch combustion of wood chars in fluidized bed. *Biomass and Bioenergy*, 35(10), 4124-4133.
- RASBAND, W. S. (1997). ImageJ. Bethesda, Maryland, USA: U. S. National Institutes of Health, <http://imagej.nih.gov/ij/>.
- RAZNJEVIC, K. (1970). Tables et diagrammes t[h]ermodynamiques. Eyrolles.
- RIBEIRO, L. J. S. (2002). «Combustão de propano em leitos fluidizados de areia». Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- ROSCOE, J. C., WITKOWSKI, A. R. E HARRISON, D. (1980). The Temperature of Coke Particles in a Fluidised Combustor. *Trans IchemE*, 58, 69 - 72.
- ROSS, I. B. (1979). «The Efficiency of Fluidized Bed Combustion». Ph.D. Dissertation, University of Cambridge.
- ROSS, I. B. E DAVIDSON, J. F. (1982). The Combustion of Carbon Particles in a Fluidised Bed. *Trans IchemE*, 60, 108 - 114.
- ROSS, I. B., PATEL, M. S. E DAVIDSON, J. F. (1981). The Temperature of Burning Carbon Particles in Fluidised Beds. *Trans IchemE*, 59, 83 - 88.
- ROWE, P. N., CLAXTON, K. T. E LEWIS, J. B. (1965). Heat and mass transfer from a single sphere in an extensive flowing fluid. *Chemical Engineering Research and Design*, 43a, 14 - 31.
- RUSSELL, N. V., BEELEY, T. J., MAN, C.-K., GIBBINS, J. R., E WILLIAMSON, J. (1998). Development of TG measurements of intrinsic char combustion reactivity for industrial and research purposes. *Fuel Processing Technology*, 57(2), 113-130.
- SANTOS, F. J. E GOLDSTEIN JR., L. (2008). Experimental aspects of biomass fuels in a bubbling fluidized bed combustor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(9-10), 1541-1549.
- SCALA, F. (2011). Mass Transfer around Active Particles in Fluidized Beds. Em *Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications*, Chap. 25, 571-592. Publisher: InTech.
- SCALA, F. E CHIRONE, R. (2010). Fluidized bed combustion of single coal char particles at high CO<sub>2</sub> concentration. *Chemical Engineering Journal*, 165(3), 902-906.

- SCALA, F. E SALATINO, PIERO (2002). Modelling fluidized bed combustion of high-volatile solid fuels. *Chemical Engineering Science*, 57, 1175-1196.
- SCALA, F., CHIRONE, R. E SALATINO, P. (2006). Combustion and Attrition of Biomass Chars in a Fluidized Bed. *Energy Fuels*, 20(1), 91-102.
- SCALA, F., SALATINO, P. E CHIRONE, R. (2000). Fluidized Bed Combustion of a Biomass Char (*Robinia pseudoacacia*). *Energy Fuels*, 14, 781-790.
- SENNECA, O. (2007). Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. *Fuel Processing Technology*, 88(1), 87-97.
- SENNECA, O., RUSSO, S. E CHIRONE, R. (2009). Primary fragmentation of coal particles at high heating rate. *Chemical Engineering Transactions*, 18, Klemes, J. (Ed.), 569-574. AIDIC Servizi S.r.l..
- STUBINGTON, J. F. E MOSS, B. (1995). On the timing of primary fragmentation during bituminous coal particle devolatilisation in a fluidized bed combustor. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73(4), 505-509.
- SUDHAKAR, D. R. E KOLAR, A. K. (2011). Experimental investigation of the effect of initial fuel particle shape, size and bed temperature on devolatilization of single wood particle in a hot fluidized bed. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(1), 239-249.
- SUDHAKAR, D. RUBEN, REDDY, K. S., KOLAR, AJIT KUMAR E LECKNER, B. (2008). Fragmentation of wood char in a laboratory scale fluidized bed combustor. *Fuel Processing Technology*, 89(11), 1121-1134.
- SUTCU, H. E PISKIN, S. (2009). Characterization and Combustion Kinetics of Chars Obtained from Loquat Stones. *Combustion Science and Technology*, 181(2), 264-273.
- SYRED, C., GRIFFITHS, A., SYRED, N., BEEDIE, D. E JAMES, D. (2006). A clean, efficient system for producing Charcoal, Heat and Power (CHaP). *Fuel*, 85, 1566-1578.
- TAMARIN, A. I., GALERSHTEIN, D. M. E SHUKLINA, V. M. (1982). Heat transfer and the combustion temperature of coke particles in a fluidized bed. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 42(1), 14-19.

- TOMÉ, N. P. (2011). «Obtenção de Dados Cinéticos e Difusivos para a Queima de Biomassa de Origem Moçambicana». Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica. Porto, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- VAMVUKA, D., PITHAROULIS, M., ALEVIZOS, G., REPOUSKOU, E. E PENTARI, D. (2009). Ash effects during combustion of lignite/biomass blends in fluidized bed. *Renewable Energy*, 34(12), 2662-2671.
- VARUNKUMAR, S., RAJAN, N. K. S., E MUKUNDA, H. S. (2011). Single Particle and Packed Bed Combustion in Modern Gasifier Stoves - Density Effects. *Combustion Science and Technology*, 183(11), 1147-1163.
- WADELL, H. (1933). Sphericity and Roundness of Rock Particles. *The Journal of Geology*, 41(3), 310-331.
- WATERS, P. L. (1975). Factors influencing the fluidised combustion of low-grade solid and liquid fuels. Em *Proc. of Fluidised Combustion, Inst. Fuel Symposium 1*, p. C6.1. London, UK.
- WEN, C. Y. E CHEN, L. H. (1982). Fluidized bed freeboard phenomena: Entrainment and elutriation. *AIChE Journal*, 28(1), 117-128.
- WHITE, F. (1991). *Viscous fluid flow*. 2nd ed. New York: McGraw-Hill.
- YANG, W. (2003). *Handbook of fluidization and fluid-particle systems*. Marcel Dekker, New York.
- ZHANG, H., CEN, K., YAN, J. E NI, M. (2002). The fragmentation of coal particles during the coal combustion in a fluidized bed. *Fuel*, 81(14), 1835-1840.